



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ingeniería Eléctrica

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL

DESARROLLO DE UN
SISTEMA DE ENSAYOS
DE FUENTES
ELECTROQUÍMICAS DE
ALTA POTENCIA

Autor: Miguel Ángel Huete Corps

Tutor: Sandra Patricia Castaño Solís
Lucía Gauchía Babé

Leganés, 12 de diciembre de 2012

Título: DESARROLLO DE UN SISTEMA DE ENSAYOS
DE FUENTES ELECTROQUÍMICAS DE ALTA POTENCIA

Autor: Miguel Ángel Huete Corps

Director: Sandra Patricia Castaño Solís

Lucía Gauchía Babé

EL TRIBUNAL

Presidente: _____

Vocal: _____

Secretario: _____

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día __ de _____
de 20__ en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de
Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

“Hazlo, o no lo hagas, pero nunca lo intentes.”

Agradecimientos

Después de tantos años recorriendo este arduo camino y llegado el final, uno se pone a mirar atrás y puede ver a todas aquellas personas que le han acompañado durante este tiempo. Son tantas que es difícil hacerles hueco en estas líneas para agradecerse, pero donde siempre tendrán su espacio será en mi corazón.

A las primeras personas que les quiero agradecer el haber llegado a este momento, son los más importantes en mi vida, mis padres Ángela y Miguel Ángel. Ya que sin ellos hubiera sido imposible, porque desde el instante en el que me dieron la vida, me han querido, cuidado, educado y preparado para que pueda estar aquí. Su apoyo durante todo este tiempo ha sido esencial.

También quiero que mi hermana Celia reciba este agradecimiento, porque ocupa un lugar muy importante en mi vida. Por todo lo pendiente que está de mí, por todo lo que me cuida y me quiere, y sobre todo porque muchas de las noches que he pasado en la biblioteca no hubieran sido de tanto provecho sin sus bocadillos.

Los que no deben faltar en estas líneas son Carlos, Jonathan, José Andrés y Lucía. A los tres primeros les quiero agradecer el haber sido tan “perros” y haberme acompañado durante más de veinte años en mil y una batallas, y que sin su verdadera amistad el camino hubiera sido imposible. Y a la última y no menos importante también quiero agradecer el haber sido mi madrina, mi confidente, mi apoyo, mi segunda madre en muchas ocasiones, en definitiva mi Amiga.

Otros imprescindibles en mi vida son Dani, Guillermo, Mariví y Natalia. Porque son los que completan mi grupo, ese grupo tan importante para mí que durante tantos años me ha dado su cariño y en el que siempre me he podido apoyar, por eso de todo corazón quiero darles unas monumentales gracias.

En estas líneas no pueden faltar compañeros de fatiga como Alex, Jorge, Paco y Quique, a los que tengo que agradecer todos los momentos vividos en la biblioteca y muchos otros fuera de ella. Ya que sin sus ánimos, apoyo y amistad, se hubiera hecho muy duro el haber llegado hasta aquí.

Quiero dar un agradecimiento a Juan, mi otra mitad en la Universidad, porque desde que nos conocimos el primer día en los cursos previos, nunca ha faltado a mi lado, y después de tantos años compartiendo el día a día, hacen que parte de este logro sea suyo. También a Jesús, Carlos y David, porque han estado ahí en los últimos años.

Además quiero dar las gracias al resto de mi familia, mi abuela Cesárea; mis abuelos José María y Margarita que a pesar de que ya no estén, seguro que esto supone un gran orgullo para ellos, porque así me lo han hecho sentir siempre; y a mi abuelo Benito, porque aunque no lo he conocido, ha estado presente en mis pensamientos. A mis tías Mari Carmen, Juani, Pilar y Flor, que siempre han sido y serán mis segundas madres; a mis tíos y mis primos; en especial a mi primo Miguel Ángel por ser mi alumno predilecto y haber conseguido hacer de mí un profesor con mucha paciencia.

A mi tutora Lucía, le quiero agradecer que durante tanto tiempo me haya ayudado, y que junto a Javier y Sandra me ha brindado la oportunidad de llegar aquí.

Finalmente y no menos importante, quiero darle mi más profundo agradecimiento a Marta, por haberme acompañado este último año que ha sido tan difícil para mí, y haberme dado todo su cariño y apoyo.

A todos aquellos que no he podido nombrar pero que han compartido en algún momento parte de mi vida, también quiero darles las gracias porque durante ese tiempo me han dado fuerzas y apoyo para llegar aquí.

Resumen

La situación energética está condicionada por las reducidas reservas de combustibles fósiles. Este hecho, junto con la creciente preocupación por el medioambiente, conlleva el impulso de la investigación y desarrollo de otros tipos de fuentes de energía.

Por ejemplo en el sector del transporte, el motor de combustible puede ser sustituido por sistemas electroquímicos como pilas de combustible, baterías o supercondensadores. El éxito de la implantación de estos sistemas a nivel general depende de la superación de problemas como el coste y la autonomía.

Este Proyecto Fin de Carrera está dentro del proyecto del Laboratorio de Sistemas de Almacenamiento de Energía del Departamento de Ingeniería Eléctrica donde se pretende crear un equipo el cual pueda efectuar la mayoría de ensayos que se realizan a los sistemas de almacenamiento electroquímico, y en particular este proyecto aborda el desarrollo del software para el control del equipo. En el cual se estudian los distintos tipos de almacenamiento y los habituales ensayos que se les realiza. Además se procede a estudiar las distintas configuraciones de los equipos para después programarlas en el software.

Abstract

The energy situation is conditioned by the limited reserves of fossil fuels. This fact, coupled with the growing concern for the environment, carries the momentum of research and development of other energy sources.

For example in the transport sector, the motor fuel may be substituted by electrochemical systems such as fuel cells, batteries or supercapacitors. The successful implementation of these systems in general level depends on get over problems such as cost and autonomy.

This Final Degree Project is within the project of Energy Storage Systems Laboratory of Electrical Engineering Department which aims to create equipment that can perform the most usual tests on electrochemical storage systems; particularly this project tackles the development of software to equipment control. In which different storage types are studied and the usual tests were performed. Furthermore I proceed to study several equipment setups and then program the software.

Índice general

ÍNDICE DE FIGURAS	XV
GLOSARIO	XVII
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	19
1.1 Introducción	19
1.2 Objetivos	20
1.3 Fases del desarrollo	21
1.4 Medios empleados.....	21
1.5 Estructura de la memoria	22
2. SITUACIÓN ENERGÉTICA.....	23
2.1 Situación energética actual.....	23
2.2 Situación energética futura.....	25
2.3 Almacenamiento de energía.....	27
3. FUENTES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELECTROQUÍMICA	29
3.1 Pilas de combustible.....	29
3.1.1 <i>La pila y el principio de funcionamiento</i>	30
3.1.2 <i>Sistemas auxiliares</i>	31
3.1.3 <i>Curva característica</i>	33
3.2 Baterías.....	34
3.2.1 <i>Partes y principio de funcionamiento</i>	35
3.2.2 <i>Curva característica y variables principales</i>	37
3.3 Supercondensadores	38
3.3.1 <i>Partes y principio de funcionamiento</i>	39
3.3.2 <i>Curva característica</i>	41
4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS EN CORRIENTE CONTINUA	43
4.1 Voltamperometría potenciostática	44
4.2 Voltamperometría de barrido lineal	45
4.3 Voltamperometría cíclica	45
4.4 Voltamperometría de barrido escalonado	46
4.5 Voltamperometría cíclica escalonada.....	47
4.6 Voltamperometría de onda cuadrada	47
4.7 Voltamperometría de pulso normal.....	48
4.8 Voltamperometría de pulso diferencial.....	49

5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE IMPEDANCIA	51
5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	51
5.1.1 Instrumentación	56
5.1.2 Análisis de los resultados	59
5.1.3 Ventaja de la técnica EIS.....	60
5.1.4 Limitaciones de la técnica EIS	61
5.2 Interrupción de corriente	62
5.3 Instrumentos de medida	63
5.3.1 Medición de barrido de tensión de capacidad.....	64
5.3.2 Medidores LCR y analizadores de impedancia	64
5.3.3 FRAs	64
6. DESARROLLO DEL EQUIPO Y EL SOFTWARE	65
6.1 Características	66
6.1.1 Compact RIO ^[19]	68
6.1.2 Fuente de tensión Sorensen DC20-150E ^[26]	69
6.1.3 Carga electrónica Chroma 63201E ^[27]	70
6.2 Aplicaciones	71
6.2.1 Baterías.....	71
6.2.2 Pilas de combustible.....	73
6.2.3 Supercondensadores.....	75
6.3 Resultados de Impedancia y CC.....	78
6.4 Desarrollo del software (ZScope)	80
6.4.1 LabVIEW	80
6.4.2 Höcherl & Hackl	84
7. CONCLUSIONES	89
8. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO	91
9. PRESUPUESTO.....	93
10. REFERENCIAS	95
Referencias bibliográficas	95
Bibliografía complementaria.....	97

Índice de figuras

Figura 2.1: Curva de Hubbert de producción de petróleo	24
Figura 2.2. Consumo energético según medio de transporte en España (2005)	24
Figura 3.1: Partes de una celda de combustible	30
Figura 3.2. Principio de operación de una pila de combustible	31
Figura 3.3: Sistemas auxiliares de una pila de combustible.....	32
Figura 3.4. Curva característica de una pila de combustible.....	33
Figura 3.5: Partes de un batería de plomo-ácido	35
Figura 3.6. Reacciones durante el proceso de descarga de la batería.....	36
Figura 3.7: Reacciones durante el proceso de carga de la batería.....	36
Figura 3.8. Curva característica de una batería de plomo-ácido de 12 V	38
Figura 3.9: Operación y componentes de los supercondensadores	39
Figura 3.10: Gráfico de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía.....	40
Figura 3.11: Curva de descarga de un condensador BCAP3000-P270 de 3000 F.....	41
Figura 4.1: Voltamperometría potencioestática	44
Figura 4.2. Voltamperometría de barrido lineal.....	45
Figura 4.3: Voltamperometría cíclica	46
Figura 4.4. Voltamperometría de barrido escalonado	46
Figura 4.5: Voltamperometría cíclica escalonada	47
Figura 4.6. Voltamperometría de onda cuadrada	48
Figura 4.7: Voltamperometría de pulso normal	48
Figura 4.8. Voltamperometría de pulso diferencial	49
Figura 5.1: Señal de tensión o corriente alterna para una determinada frecuencia con componente de continua.....	52
Figura 5.2: Circuito eléctrico equivalente sencillo.....	54
Figura 5.3: Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.....	55
Figura 5.4: Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple.....	56
Figura 5.5: Esquema de montaje de una analizador de impedancia	57
Figura 5.6: Ejemplo de software para el control del ensayo de análisis de impedancia ...	57
Figura 5.7: Esquema de montaje de ensayo de análisis de impedancia a alta potencia	58
Figura 5.8: Evolución de tensión y corriente durante un ensayo de interrupción de corriente.....	62

Figura 6.1: Configuración de ensayo para una fuente de energía electroquímica	66
Figura 6.2. Conexiones internas del ETS	67
Figura 6.3. NI cRIO 9073.....	69
Figura 6.4. Fuente de tensión Sorensen DC20-150E	70
Figura 6.5. Carga electrónica Chroma 63201E	70
Figura 6.6: Configuración ETS para ensayo de baterías durante proceso de descarga.....	71
Figura 6.7. Configuración ETS para ensayo de baterías durante proceso de carga	72
Figura 6.8: Configuración ETS para ensayo de pilas de combustible	74
Figura 6.9. Señales de cada componente involucrado	76
Figura 6.10: Configuración ETS para ensayo de supercondensadores	77
Figura 6.11. Resultado de la corriente en un ensayo en el dominio del tiempo.....	78
Figura 6.12: Resultados de la tensión en un ensayo en el dominio del tiempo.....	78
Figura 6.13. Diagrama Nyquist resultado en un ensayo en el dominio de la frecuencia ..	79
Figura 6.14. Diagrama Bode resultado en un ensayo en el dominio de la frecuencia	79
Figura 6.15. Modelo eléctrico resultado en un ensayo en el dominio de la frecuencia	80
Figura 6.16: Panel Frontal.....	81
Figura 6.17: Diagrama de Bloques.....	81
Figura 6.18: Estructura ZScope.....	82
Figura 6.19: Interfaz usuario de ZScope	83
Figura 6.20: Pantalla de “Project” en ZScope.....	83
Figura 6.21: Pantalla de “Step” en ZScope para un ensayo de impedancia.....	84
Figura 6.22: Pantalla de inicio de ZScope.....	85
Figura 6.23: Pantalla de control de ZScope	86
Figura 6.24: Pantalla de Lista Dinámica	87
Figura 6.25: Pantalla de Impedancia	87
Figura 6.26: Pantalla de Prueba de Batería	88

Glosario

C	Capacitancia
C_p	Capacitancia de la doble capa electroquímica
DoD	Fondo de descarga (Depth of discharge)
E	Tensión en interna de la pila de combustible
E_0	Amplitud de la tensión en corriente alterna
ESR	Resistencia equivalente en serie (Equivalent series resistance)
$f_{\theta\max}$	Frecuencia del desfase máximo entre resistencia y capacidad
G	Conductancia
I_0	Amplitud de la corriente en corriente alterna
OCV	Tensión en circuito abierto (Open circuit voltage)
R_{act}	Resistencia de activación
R_{ohm}	Resistencia óhmica
R_p	Resistencia de polarización
R_Q	Resistencia eléctrica del electrolito de trabajo
SoC	Estado de carga (State of charge)
SoH	Estado de salud (State of health)
U_{act}	Tensión de activación
U_{conc}	Tensión de concentración
U_{FC}	Tensión de la pila de combustible
U_{ohm}	Tensión óhmica
Z'	Parte real de la impedancia
Z''	Parte imaginario de la impedancia
Z^*	Impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado
Z_0	Relación entre la amplitud de la tensión (E_0) y la corriente (I_0)

Símbolos griegos

τ	Constante de tiempo
φ	Ángulo de desfase entre tensión y corriente
ω	Pulsación

Acrónimos

AGM	Separador de Vidrio Absorbente (Absorbed Glass Mat)
CA	Corriente Alterna
CC	Corriente Continua
E/S	Entradas y salidas
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (Electrochemical impedance spectroscopy)
ETS	Energy Test System (Sistema de Pruebas de Energía)
FPGA	Circuito Integrado Programable (Field Programmable Gate Array)
HEV	Vehículo Eléctrico Híbrido (Hybrid electric vehicle)
IEEE	Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos (Institute of Electrical and Electronics Engineers)
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
OTEC	Conversión de Energía Térmica Oceánica (Ocean Thermal Energy Conversion)
PEMFC	Pila de Combustible de Intercambio Protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)
p.u.	Por unidad
SOHIO	Standard Oil Company de Ohio

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 Introducción

A pesar de que los procedimientos de ensayo en frecuencia de sistemas de almacenamiento electroquímico son conocidos, resultan inadecuados para la última generación de estos sistemas. Esto es debido a que dejan de ser unidades individuales de baja corriente y tensión, para pasar a ser módulos de considerable tensión y corriente muy elevada. Con los equipos actualmente disponibles en el mercado, los montajes para realizar ensayos en frecuencia a elevadas corrientes son complicados además de diferentes, por lo que resulta costoso el poder realizar una gama amplia de pruebas.

Por ello, el objetivo es la creación de un equipo que aúne todo el instrumental necesario y configurarlo de tal forma que la mayor parte de los ensayos que usualmente se realizan en un sistema de almacenamiento puedan ser ejecutados con él. Entre estas pruebas más comunes está la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica dentro de los ensayos en corriente alterna o las Voltamperometrías en corriente continua.

Por ello el grupo de investigación del Laboratorio de Sistemas de Almacenamiento de Energía junto con la empresa Equipos Instrumentación y Control S.L. emprendió el proyecto de desarrollo de un equipo que permitiese realizar las pruebas antes mencionadas además de otras que suelen realizarse a los sistemas de almacenamiento electroquímico.

En el presente proyecto fin de carrera se desarrollará el sistema de ensayo, con una especial atención al desarrollo de una aplicación software para la realización de los anteriores procedimientos incluyendo además la adquisición de datos, parámetros de alarma y funciones de control de seguridad con límites de advertencia o disparo.

Para ello, se va a abordar el estudio de los distintos sistemas de almacenamiento electroquímico también considerados como fuentes de energía y la revisión del estado del arte de las pruebas y ensayos más comunes. Después se procede al diseño de la configuración del equipamiento y el software, realizándose una programación en lenguaje G con la aplicación LabVIEW de National Instruments, para crear una interfaz en la cual el usuario pueda seleccionar los distintos parámetros del ensayo y recoger los resultados de los datos registrados obtenidos, que serían compatibles con el software ZView de análisis gráfico.

El aliciente de este trabajo radica en el interés de mejorar las técnicas de modelado y caracterización de los sistemas electroquímicos, debido a que muchos de los modelos que se hacen actualmente no son realizados en las condiciones de trabajo de las aplicaciones eléctricas reales. Esta motivación viene derivada de la creciente relevancia que están adquiriendo los sistemas de almacenamiento electroquímico en el sector eléctrico, originada de la necesidad de almacenar la energía proveniente de las diferentes fuentes de generación para optimizar la relación producción y consumo, además de los sistemas híbridos de tracción eléctrica. Por lo tanto las pruebas a realizar a los sistemas de almacenamiento adquieren un gran significado para el conocimiento de la respuesta a las diferentes condiciones de su funcionamiento en servicio y también para realizar modelado de éstos que ayuda a su desarrollo y mejora.

1.2 Objetivos

El objetivo fundamental del presente proyecto es el desarrollo del equipo de ensayo con una fuente y una carga eléctricas, conectadas a un ordenador donde estará instalado el programa, también a desarrollar, que ejecute el control sobre el equipo mencionado, para permitir realizar las pruebas necesarias a los diferentes tipos de almacenamiento electroquímico: baterías, supercondensadores y pilas de combustible.

En base a ese objetivo principal, se proponen los siguientes objetivos parciales:

- Estudiar los diferentes tipos de almacenamiento electroquímico: batería, supercondensador y pila de combustible.
- Estudiar las diferentes técnicas de ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica.
- Estudiar las diferentes configuraciones de los equipos para cada sistema de almacenamiento.
- Desarrollo del software para la realización de lo anterior.

1.3 Fases del desarrollo

El origen de este proyecto es la Tesis Doctoral de Lucía Gauchía Babé “Dynamic nonlinear unit models for electrochemical energy systems. Application to a hardware-in-the-loop hybrid simulation”, donde se desarrollan ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a altas corrientes en pilas de combustible, supercondensadores y baterías, estas pruebas incluían el uso de un analizador de impedancia y un control de corriente externo. A pesar de los buenos resultados obtenidos, el grupo de investigación del Laboratorio de Sistemas de Almacenamiento de Energía junto con la empresa Equipos Instrumentación y Control S.L. vieron la posibilidad de mejorar estos procedimientos mediante el desarrollo y creación de un equipo que pudiera comercializarse.

En primer lugar se inició un estudio previo, con la búsqueda de información relacionada con el almacenamiento electroquímico de forma genérica, siguiendo las referencias bibliográficas que se citan durante el documento.

A continuación se profundizó en el tema que concernía a este proyecto, que es la espectroscopia de impedancia electroquímica, a través de consultas en diferentes fuentes de información citados en la bibliografía. Se estudió en detalle los diferentes tipos de ensayos más frecuentes que posteriormente se programarían. Una vez adquiridos los conocimientos previos necesarios sobre el problema para poder abordarlo, se pasó a realizar un planteamiento de la estructura del software.

Antes de desarrollar el programa, fue preciso aprender el lenguaje de programación que utiliza el programa LabVIEW, que permite el desarrollo de aplicaciones para la ingeniería.

Una vez desarrollado el software, se procedió a realizar las pruebas de conexión entre el ordenador y la FPGA, y de ésta con la fuente y la carga eléctricas, comprobando el correcto funcionamiento de la aplicación y el equipo para su uso en ensayos de dispositivos de almacenamiento.

1.4 Medios empleados

El medio con el que se ha contado para la realización del proyecto, ha sido en mayor grado el programa LabVIEW 2010 de National Instruments, con el que se ha llevado a cabo el desarrollo de la aplicación.

Además también hemos contado con un NI CompactRIO-9073 que es una FPGA con módulos de adquisición y generación de señales, que van conectados a la fuente de tensión Sorensen DC20-150E: 20 V, 150 A y la carga electrónica Chroma 63201: 80 V, 300 A y a los sensores de tensión y corriente.

1.5 Estructura de la memoria

Para facilitar la lectura de la memoria, se incluye a continuación un breve resumen de cada capítulo:

Capítulo 1: Introducción y objetivos

En este primer capítulo se describe cuál es la motivación del proyecto, es decir, sobre qué va a tratar y por qué. También se exponen los diferentes objetivos que se persiguen en el proyecto, así como cuáles han sido las fases del desarrollo del mismo y los medios con los que se han contado para llevarlo a cabo.

Capítulo 2: Situación energética

En este capítulo se hace una breve consideración del estado en que se encuentra el consumo y la producción de energía eléctrica tanto en el momento actual como en el futuro según la tendencia. También se muestran algunas consideraciones de tipo económico, relacionadas con el sector de la producción y el transporte de energía eléctrica, y como el almacenamiento interviene en él.

Capítulo 3: Fuentes de almacenamiento de energía electroquímica

Se trata de un capítulo eminentemente descriptivo, donde se presentan inicialmente los aspectos más generales del almacenamiento electroquímico. A continuación se describe cada uno de los distintos tipos de almacenamiento sobre los que nuestro equipo va a realizar ensayos, haciendo una comparativa entre ellos, dilucidando ventajas e inconvenientes de cada uno, y analizando en qué situaciones es mejor emplear un tipo de almacenamiento u otro.

Capítulo 4: Técnicas de análisis en corriente continua

El siguiente capítulo se centra en las técnicas de ensayo en corriente continua que habitualmente se realizan a los distintos sistemas de almacenamiento antes mencionados, y que sirven para obtener diversos parámetros de éstos. Se describe en qué consiste cada uno de ellos.

Capítulo 5: Técnicas de análisis de impedancia

El capítulo habla de las dos técnicas más usadas para la obtención de la impedancia en sistemas de almacenamiento, que son la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y la interrupción de corriente, exponiéndose los parámetros obtenidos con cada una.

Capítulo 6: Desarrollo del equipo y del software

Este capítulo engloba a la descripción del equipo así como el desarrollo del software para su control. En cuanto al equipo se hablará de su diseño y estructura. Además las diferentes configuraciones para cada tipo de almacenamiento. Finalmente se centra en el desarrollo de la aplicación y las partes de las que se conforma. También se explica el cambio de la aplicación original en LabVIEW a la aplicación de H&H que se modifica.

Capítulo 2

Situación energética

2.1 Situación energética actual

La situación energética, tanto mundial como nacional, está condicionada por el gradual consumo de las reservas de carburantes fósiles, la creciente concienciación medioambiental y la situación geopolítica.

A pesar de que estos combustibles fósiles se producen naturalmente, la velocidad a la que se consumen es más rápida que la velocidad a la que se producen, y provoca una dependencia de las reservas disponibles. No es sencillo calcular la cantidad de reservas de petróleo, debido a la ubicación y la profundidad a la que se puede encontrar. Una idea extendida es que la cantidad de estas reservas se reduce drásticamente. Esta idea es apoyada por la Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y el Gas (ASPO), que predice que el pico máximo de extracción de petróleo se alcanzará antes de 2020. Esto se puede observar en la Figura 1.1.

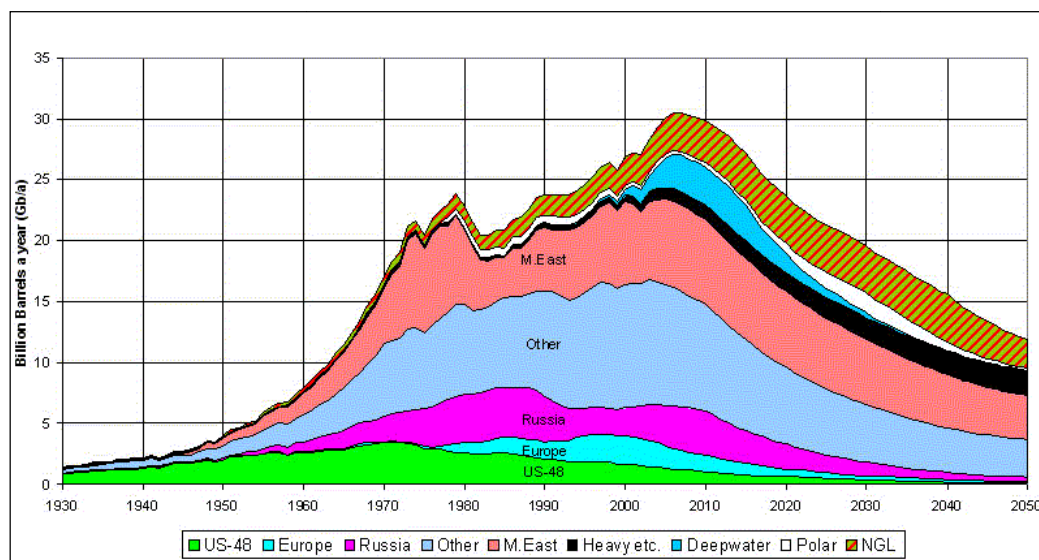


Figura 2.1: Curva de Hubbert de producción de petróleo
Fuente: AEREN (Asociación para el Estudio de los Recursos Energéticos)

Analizando la Figura 1.1, no puede pasarse por alto que la mayoría de las reservas de petróleo que se extraen después de alcanzar el pico, proceden de Oriente Medio. Este hecho aumenta la preocupación por su inestable situación política y precios futuros del petróleo, sin duda debido al alto nivel de monopolio y escasez de reservas [1].

Esta coyuntura energética afecta especialmente al sector del transporte, que es el mayor consumidor de energía, con un 41%, por delante de otros sectores como la industria. En la Figura 1.2 se puede observar el desglose de consumo según el medio de transporte utilizado, quedando de relieve el mayor consumo energético del transporte por carretera. En 1990 el consumo del sector transportes era similar al del sector industrial, pero a partir de entonces el aumento del consumo del sector transporte ha sido superior al del sector industrial.

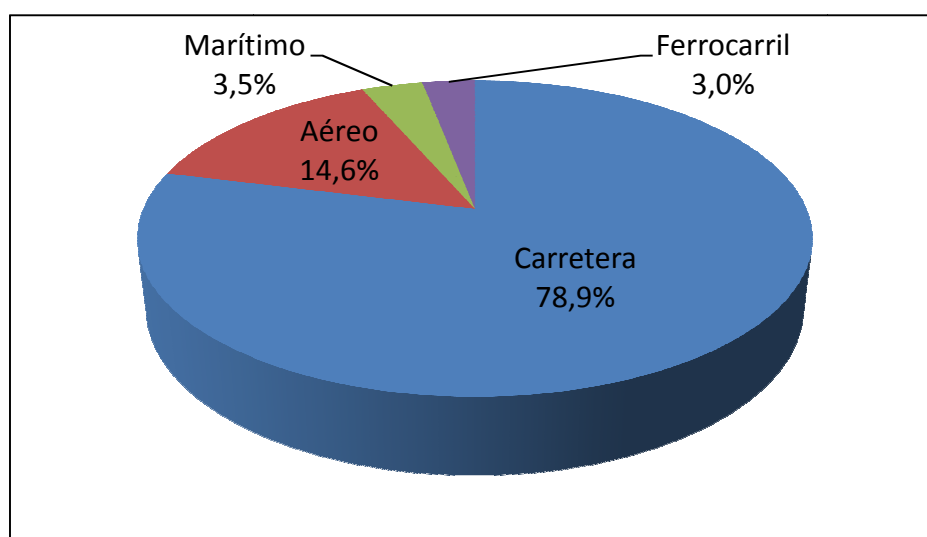


Figura 2.2: Consumo Energético por Modos de Transporte en España, 2008
Fuente: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía

2.2 Situación energética futura

Países de la OCDE siguen siendo el principal sumidero de energía, sin embargo, existen otros que siendo no pertenecientes a la OCDE, especialmente China y la India, muestran un notable incremento en su consumo.

El incremento del 44% del consumo de energía desde 2006 hasta 2030 producirá un incremento en la producción de dióxido de carbono, que en su mayoría procederá de fuera de la OCDE. Se espera que los países no pertenecientes a la OCDE generarán un 77% más de dióxido de carbono que los países de la OCDE, debido a su crecimiento económico y el aumento del consumo de energía [2].

Con este panorama general en mente, otras fuentes de energía, como las renovables se están estudiando con el fin de reducir el impacto ambiental y la dependencia del petróleo. Las energías renovables han sido históricamente utilizadas, principalmente agua para molinos de agua y viento para la propulsión de barcos. El agua sigue siendo la fuente de energía renovable más popular, seguido por el viento. Sin embargo, hay otros tipos de energías renovables. Una lista no exhaustiva de otras energías renovables es [3]:

- **Mareomotriz:** el aprovechamiento energético de las mareas tiene su fundamento en el ascenso y descenso del agua del mar producido por la acción gravitatoria del Sol y la Luna, aunque sólo en aquellos puntos de la costa en los que la mar alta y la baja difieren más de cinco metros de altura es rentable instalar una central mareomotriz. Un proyecto de una central mareomotriz está basado en el almacenamiento de agua en un embalse que se forma al construir un dique con unas compuertas que permiten la entrada de agua o caudal a turbinar en una bahía, cala, río o estuario para la generación eléctrica. El proceso es el siguiente: cuando sube la marea, las compuertas se abren y se llena el embalse y cuando comienza a bajar la marea las compuertas se cierran; pasado un tiempo hasta alcanzar la diferencia de nivel adecuado entre el mar y el embalse, se procede a pasar el agua por las turbinas para generar electricidad. Es fiable y predecible, pero difícil de configurar en realidad.
- **Maremotérmica:** es la energía basada en el gradiente térmico oceánico definido por la diferencia de temperaturas entre la superficie del mar y las aguas profundas, como resultado del grado de penetración del calor solar en el agua del mar. Para su aprovechamiento se requiere que el gradiente térmico sea de, al menos, 20 °C, por lo que las zonas térmicamente favorables se encuentran en las regiones ecuatoriales y subtropicales. En las centrales maremotérmicas o de ciclo de Conversión de Energía Térmica Oceánica (OTEC, Ocean Thermal Energy Conversion) se transforma la energía térmica en energía eléctrica utilizando el ciclo termodinámico de Rankine en el que se emplea calor para evaporar un líquido, que posteriormente se utiliza en el accionamiento de una turbina, la cual se acopla a un generador eléctrico para producir energía eléctrica. En el proceso, el agua superficial del océano actúa como fuente de calor, mientras que el agua extraída de las profundidades actúa como refrigerante. Estas centrales se pueden instalar en tierra firme, en zonas cercanas a la costa o en estructuras flotantes en el océano.

- Undimotriz: la energía de las olas es la energía producida por el movimiento ondulatorio de la superficie del agua del mar. Las olas del mar son un derivado terciario de la energía solar. El calentamiento de la superficie terrestre genera viento y el viento genera olas, por lo tanto, el oleaje es una consecuencia del rozamiento del aire sobre la superficie del mar. La energía de las olas se concentra en las costas y tiene la propiedad característica de desplazarse a grandes distancias sin apenas perder energía. La intensidad del oleaje depende de la intensidad del viento, de su duración y de la longitud sobre la cual se transmite la ola. Se trata de una energía constante y predecible con un impacto en el entorno menor que otro tipo de instalaciones, por lo que es altamente dependiente del viento. Los dispositivos tecnológicos de captación o convertidores deben absorber la energía mecánica de las olas, de forma completamente aleatoria ya que el movimiento de las olas varía continuamente, y convertirla en energía eléctrica. Se pueden aprovechar tres fenómenos básicos que se producen en las olas:
 - Empuje de la ola: se aprovecha la velocidad horizontal del agua mediante un obstáculo.
 - Variación de la altura de la superficie de la ola: se aprovecha el movimiento alternativo vertical de las olas con estructuras flotantes.
 - Variación de la presión bajo la superficie de la ola: volumen de aire sometido a presión variable por el oleaje.
- Solar fotovoltaica: aprovecha la radiación solar para transformarla directamente en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Este efecto consiste en la emisión de electrones por un material cuando se le ilumina con radiación electromagnética. La trayectoria del sol es predecible, pero el clima provoca que la producción de energía sea impredecible.
- Geotérmica: es la energía almacenada en forma de calor bajo la superficie de la tierra sólida y supone el recurso energético más importante, después del sol, que está a disposición de la humanidad, para ser aprovechado bajo el cumplimiento de los criterios de sostenibilidad demandados en estos tiempos. Se trata de una de las fuentes de energía renovable menos conocidas y que, a diferencia del resto de renovables, su origen proviene del calor interior de la Tierra, que se alimenta, entre otras causas, de la desintegración de isótopos radiactivos y de movimientos diferenciales entre las distintas capas que constituyen la Tierra. A medida que se profundiza hacia el interior de la corteza terrestre, la temperatura de la Tierra se va incrementando a un ritmo de 2,5 a 3° cada 100 m, en la mayor parte del planeta. Produce emisiones no despreciables y está relacionada con la actividad sísmica.
- Biomasa: es todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización. Este hecho implica que los recursos de biomasa provengan de fuentes muy diversas y heterogéneas. Además, esta heterogeneidad, y las tecnologías disponibles o en desarrollo, permiten que los productos energéticos obtenidos puedan sustituir a cualquier energía convencional, ya sea un combustible sólido, líquido o gaseoso, tanto en usos térmicos como en usos eléctricos. Puede ser programable.

Una de las desventajas más importantes de estas energías renovables, aparte de su mayor coste, es su naturaleza intermitente. Actualmente, las centrales de energía de combustibles fósiles no presentan este problema debido a su naturaleza proveedora, pero un sistema de generación con una gran penetración renovable necesita algún tipo de almacenamiento de energía para guardar la energía no utilizada, en vez de que se derrame.

2.3 Almacenamiento de energía

El almacenamiento de energía es todavía un reto y está recibiendo una atención especial debido a su gran atractiva hibridación con las energías renovables. Hay una amplia gama de tecnologías en diferentes niveles de madurez, tales como [4]:

- Almacenamiento electroquímico: Supercondensadores.
- Almacenamiento de energía cinética: utiliza la energía debida al movimiento, aplicada por volantes de inercia.
- Almacenamiento de energía potencial: puede ser elástica (aplicación en muelles) o gravitacional.
- Almacenamiento de energía química: las baterías son el ejemplo más común.
- Almacenamiento de energía térmica y química: transforma la energía solar en energía química.
- Almacenamiento de energía magnética: almacena la energía en un campo magnético creado por el flujo de corriente a través de una bobina superconductora.

Estas tecnologías de almacenamiento se pueden utilizar para aplicaciones estacionarias, de transporte y portátiles, pero las energías renovables antes mencionadas se centran más en aplicaciones estacionarias [5] (aunque por ejemplo, la energía fotovoltaica se puede utilizar tanto para el transporte como para sistemas portátiles) debido al hecho de que pocos de estos sistemas de almacenamiento son aplicables al transporte, y los que se aplican (electroquímico, químico y cinético) presentan densidades de energía bajas. Por lo tanto, los sistemas de transporte necesitan otros sistemas de propulsión con densidades de energía más altas, que en la mayoría de los casos, requieren algún tipo de combustible, como por ejemplo el hidrógeno.

Teniendo una visión general de los tipos de almacenamiento de hidrógeno se puede decir que básicamente hay dos estados en los que el hidrógeno puede ser almacenado: gas o líquido.

Uno de los inconvenientes principales para un uso seguro de hidrógeno es su pequeño tamaño molecular, que permite que se escape a través de los poros o de las articulaciones. Por lo tanto, los tanques de almacenamiento, juntas y tuberías utilizadas para el flujo de hidrógeno deben tener estrictas medidas de seguridad. Debido a su peso atómico bajo, si las fugas son al aire libre, se dispersa rápidamente en la atmósfera circundante, y el riesgo de explosión es muy pequeño, ya que el hidrógeno no llega a la proporción estequiométrica necesaria para explotar (4000 ppm). Si la fuga tiene lugar en interiores, el riesgo es notablemente superior, por lo tanto, el hidrógeno y los sensores de oxígeno deben ser siempre utilizados [6].

Sin embargo, el hidrógeno también tiene ventajas en cuanto a seguridad. No es tóxico, como la gasolina o derivados y la energía de la explosión por unidad de energía almacenada es la más pequeña en comparación con el resto de los combustibles. Estas características, junto con la alta eficiencia de las pilas de combustible que generan energía eléctrica con hidrógeno como combustible hacen que éste sea interesante como vector energético en el futuro.

Capítulo 3

Fuentes de almacenamiento de energía electroquímica

3.1 Pilas de combustible

A pesar de que las pilas de combustible se encuentran hoy día en el foco de atención de investigadores, gobiernos y empresas privadas como un posible sustituto de los sistemas energéticos convencionales, esta tecnología es conocida desde el siglo XIX. Fue Sir William Grove que en 1839 presentó por primera vez una celda de combustible formada por dos electrodos de platino sumergido en una solución ácida y descubrió que una corriente eléctrica fluía entre los electrodos [7]. Sin embargo, no fue hasta el siglo XX cuando Nernst presentó las leyes de la termodinámica que definen su principio de funcionamiento y la configuración de la primera celda de combustible operativa, basada en óxidos sólidos y cerámicas.

Existen diferentes tecnologías de pilas de combustible: poliméricos, cerámicos, carbonatos fundidos, fosfóricos, etc. Cada una de estas tecnologías es especialmente apropiada para una aplicación en particular. Por ejemplo, las celdas de combustible basadas en polímeros son apropiadas para el transporte debido a su rápida puesta en marcha, mientras que las celdas de combustible cerámicas son útiles en aplicaciones de alta potencia estacionaria [8].

3.1.1 La pila y el principio de funcionamiento

El corazón de las pilas de combustible es la celda de combustible, que es el elemento que convierte la energía química en electricidad. La pila es una combinación en serie de las celdas individuales en el que tienen lugar las reacciones. Los componentes de cada celda: electrolito, electrodos (ánodo y cátodo), las placas de sujeción y la capa de difusión de gas se indican en la Figura 3.1.

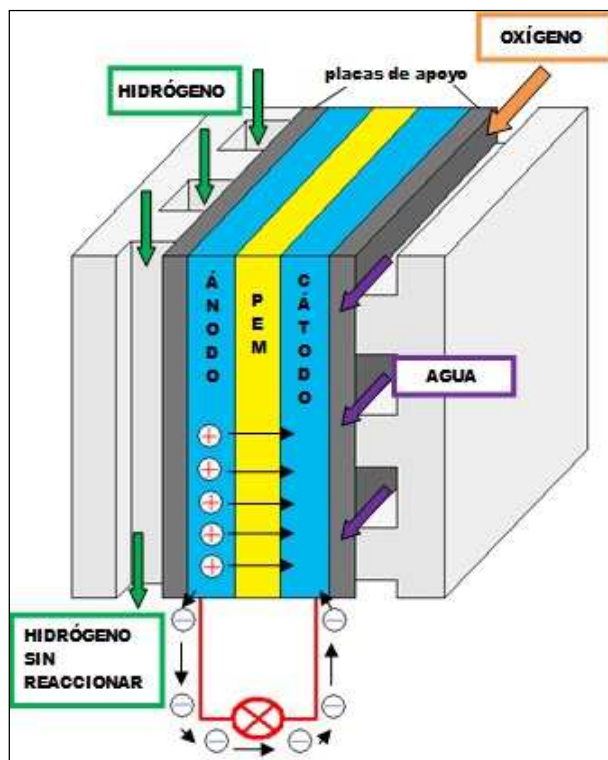


Figura 3.1: Partes de una celda de combustible
Fuente: How Fuel Cells Work. U.S. Department of Energy

Para pilas de combustible basadas en polímeros, llamadas en realidad pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés Proton Exchange Membrane Fuel Cell), el combustible que debe ser suministrado es hidrógeno y oxígeno (o aire). El hidrógeno se encuentra en estado gaseoso y entra en la pila de combustible a través de los canales de las placas bipolares (lado del ánodo), lo que permite que el gas se distribuya uniformemente a través de toda la superficie de la capa de difusión de gas. En el lado del cátodo, el oxígeno o aire hace exactamente lo mismo. Una vez que ambos gases han pasado a través de la capa de difusión de gas, llegan a la capa del catalizador, basada en platino. El catalizador disocia la molécula de hidrógeno del ánodo en protones y electrones (véase la fig. 3.2). El flujo de electrones pasa a través de la carga eléctrica que está conectada a la pila de combustible, mientras que los protones pasan a través del electrolito polimérico hasta alcanzar el lado del cátodo. Una vez en la capa del catalizador del cátodo, los protones de hidrógeno reaccionan con el oxígeno presente en el aire y los electrones que salen de la carga eléctrica, generándose agua y calor [9].

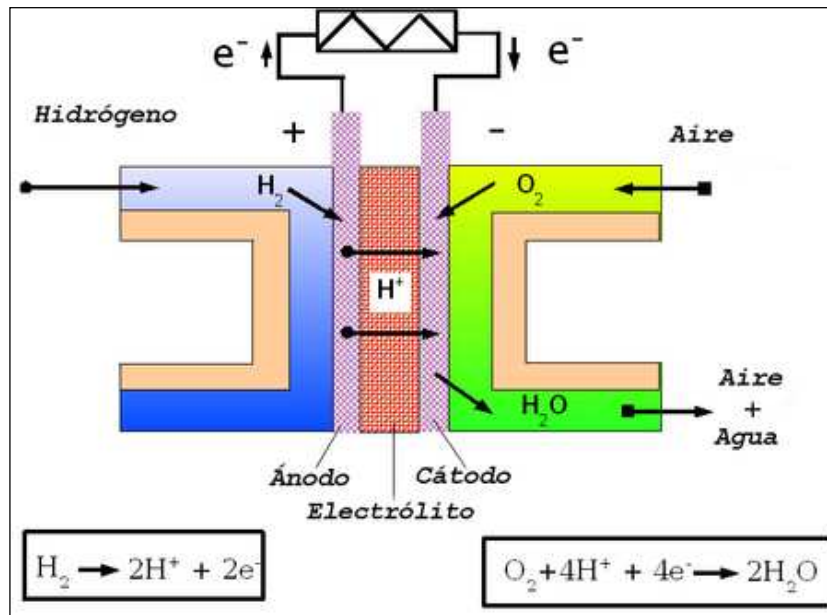
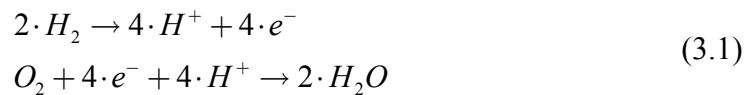


Figura 3.2: Principio de operación de una pila de combustible
Fuente: *Polo de Energía y Medio Ambiente. Andalucía Tech*



A fin de garantizar una correcta reacción y operación, las placas bipolares deben ser ligeras, resistentes, conductoras eléctricas e impermeables a los gases, con el fin de garantizar una correcta distribución de los gases a través de la capa de difusión de gas. Los materiales más comunes son el grafito o metal [10].

Las capas de difusión de gas ayudan a difundir el gas hacia la capa del catalizador, conducen los electrones desde el ánodo hacia el cátodo y extrae el agua producida en el cátodo. Para facilitar el flujo de agua y de gas, la capa de difusión de gas puede hacerse impermeable mediante la adición de teflón.

3.1.2 Sistemas auxiliares

Al comienzo de esta sección se dijo que la pila era el elemento central de la pila de combustible. Sin embargo, para asegurar un correcto funcionamiento, es necesario incluir otros sistemas, como se explica en [10]. Estos sistemas de suministro de gases, refrigeración de la pila, etc. se presentan en Figura 3.3 como sistemas auxiliares para una PEMFC simple.

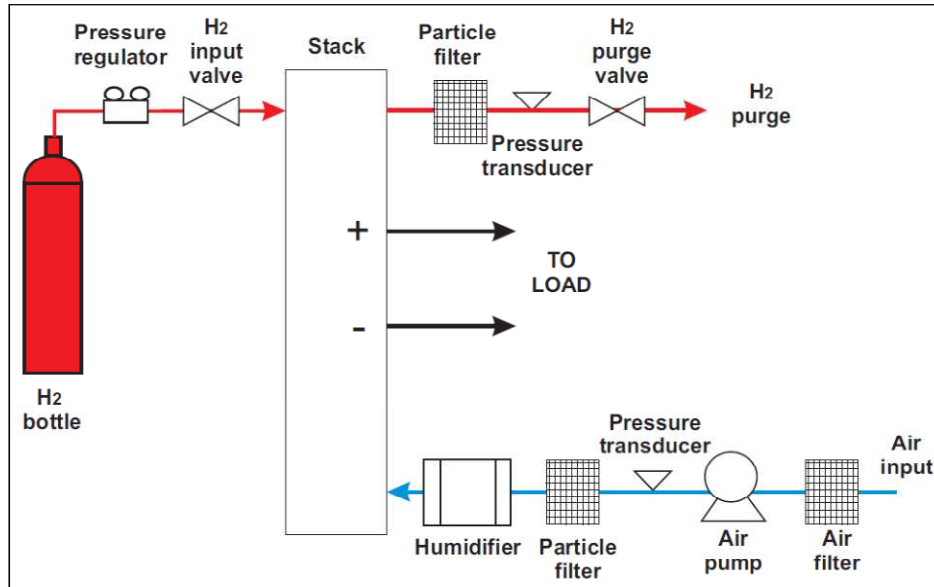


Figura 3.3: Sistemas auxiliares de una pila de combustible

Fuente: L. Gauchía, *Nonlinear Dynamic Per-unit Models for Electrochemical Energy Systems*.

El hidrógeno gaseoso se almacena en una botella comprimido a alta presión (hasta 200 bar), pero a través del regulador de presión se puede bajar hasta aproximadamente 10 bar. La válvula de entrada de hidrógeno se controla mediante el sistema de control de combustible de la pila y el software de interfaz de usuario. Como la presión de 10 bar todavía no es lo suficientemente baja, la pila de combustible puede tener su propio regulador de presión para reducirla aún más. No todo el hidrógeno suministrado a la pila reacciona, por lo que la pila de combustible a través del sistema de control purga periódicamente el hidrógeno no usado. Este hidrógeno no usado puede ser expulsado a la atmósfera o ser reutilizado en la entrada de hidrógeno.

Para el sistema de flujo de aire, el aire se toma de la atmósfera circundante, por lo que necesita ser filtrado con el fin de evitar que entren partículas en la pila de combustible. Para mantener la pila de combustible adecuadamente suministrada con oxígeno, la presión de aire se incrementará con una bomba de aire. La presión se mide mediante un transductor de presión y el aire es humidificado antes de entrar en el cátodo de la pila de combustible.

No se incluye en la Figura 3.3, pero los sistemas de pilas de combustible también pueden presentar un ventilador. Con este elemento la pila de combustible se refrigera, con el fin de mantenerla en su rango de temperaturas de funcionamiento. El ciclo de trabajo del ventilador es controlado por el sistema de control de combustible de pilas, lo que hace que aumente el ciclo de trabajo del ventilador cuando la temperatura alcanza un determinado umbral.

Aparte de estos sistemas auxiliares que sirven para mantener la pila de combustible en condiciones de funcionamiento correcto y seguro, la conexión eléctrica de la pila de combustible a la carga se puede hacer directamente. Sin embargo, la tensión de salida de la pila de combustible no está regulada, por lo que suele estar conectado un convertidor de potencia entre la pila de combustible y la carga eléctrica. La naturaleza convertidor de potencia (CC/CC o CC/CA), así como su topología dependerá de la aplicación final. Además, la pila de combustible es una fuente de energía que genera energía, pero no la consume. Por lo tanto, un diodo de potencia se puede conectar a los terminales de pila de combustible para rechazar cualquier reflujo de energía [9].

3.1.3 Curva característica

La tensión ideal de una pila individual es de 1,2 V, sin embargo, si la tensión se mide cuando la pila está en circuito abierto, la tensión no superará 1 V. Esta diferencia se debe al hecho de que, idealmente, no se produce reacción alguna cuando la pila de combustible está en circuito abierto, pero en realidad existe un pequeño consumo de reactivos que causan esta caída de tensión.

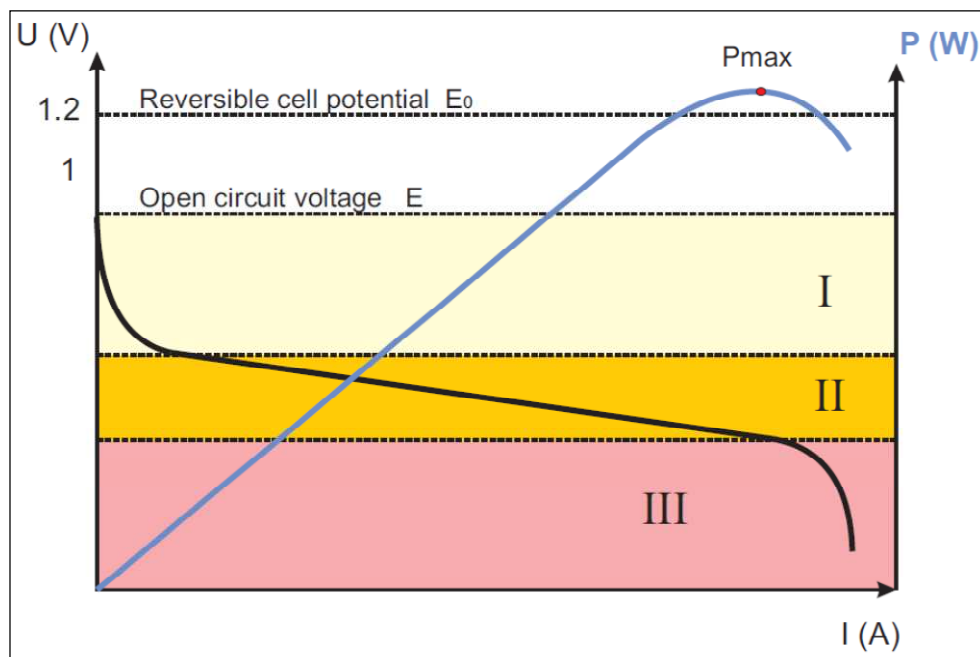


Figura 3.4: Curva característica de una pila de combustible
 Fuente: L. Gauchía, *Nonlinear Dynamic Per-unit Models for Electrochemical Energy Systems*.

La tensión de la pila de combustible disminuye al aumentar la corriente de carga, pero la dependencia no es completamente lineal. A bajas corrientes, la tensión es una curva no lineal (zona I en la Figura 3.4) debido a la polarización de activación. Esta polarización de activación es el sobrepotencial que debe ser superado antes de que se produzca la reacción. Este fenómeno se produce tanto en el ánodo como en el cátodo, pero es dominante en el lado del cátodo.

A corrientes medias, la tensión sigue una evolución lineal (zona II en la Figura 3.4). Esta caída de tensión es producto de la polarización óhmica. Debido a la naturaleza lineal de este fenómeno puede ser representada por una resistencia, que incluye la resistencia del flujo de electrones a través de la capa del catalizador hacia la carga eléctrica y el flujo de protones desde el ánodo hasta el cátodo a través de la membrana.

La zona III de la Figura 3.4 se debe a la polarización de concentración, presente en corrientes de carga altas. Es causada por la imposibilidad de aumentar la concentración de reactivos con el fin de aumentar la salida de la pila de combustible actual [9].

Teniendo en cuenta todas estas caídas de tensión, la tensión final de la célula de combustible es:

$$U_{FC} = E - \Delta U_{act} - \Delta U_{ohm} - \Delta U_{conc} \quad (3.2)$$

3.2 Baterías

El principio en el que se basan las baterías fue descubierto por Luigi Galvani en 1780. Demostró que con dos metales diferentes actuando como electrodos y una rana como electrolito, la corriente puede fluir a través de la rana. Pero la batería tal y como la conocemos fue creada por Alessandro Volta en 1800. Desarrolló la idea presentada por Galvani mediante la conexión de pilas en serie, a fin de obtener una tensión más alta. Las baterías comenzaron a ser utilizadas industrialmente con la batería de Daniell en 1836, como fuente de energía para el telégrafo.

Dependiendo del material del que se fabriquen los electrodos y el electrolito utilizado, las baterías presentan características diferentes. La batería más tradicional es la batería de plomo-ácido, seguido por las de níquel-cadmio, hidruros de níquel-metal y baterías de litio a base de iones de litio (o de polímero de litio). Estas son las baterías básicas y de uso más común, pero hay una amplia gama de baterías que presentan los materiales más inusuales, tales como el vanadio, plata, zinc, etc. Para una explicación más detallada describiremos las baterías de plomo-ácido especialmente fabricadas para fines de tracción.

3.2.1 Partes y principio de funcionamiento

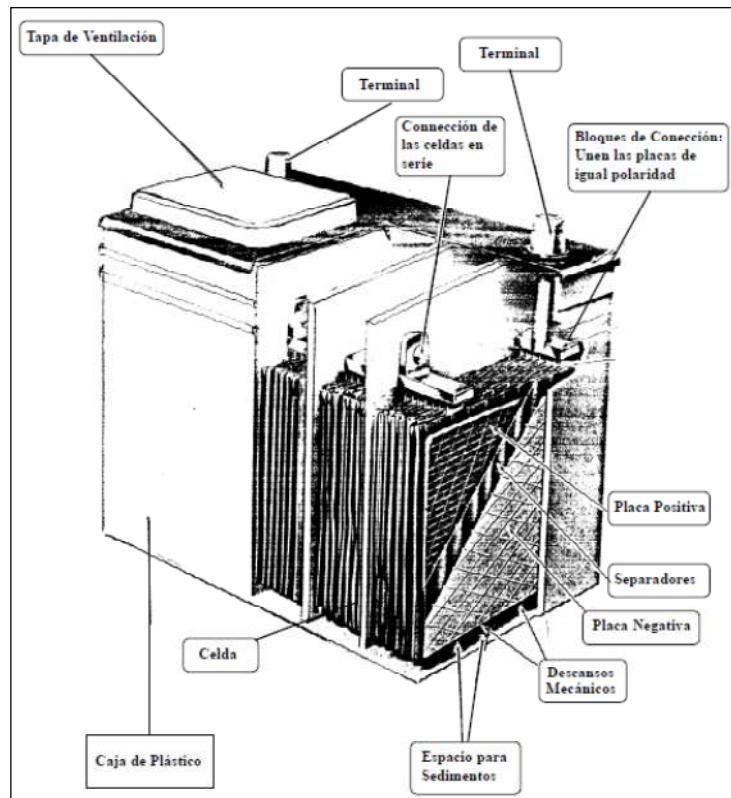


Figura 3.5: Partes de un batería de plomo-ácido

Fuente: La Batería de Plomo-Ácido, Energía Alternativa de Méjico.

Algunas partes de la batería se asemejan a las de la pila de combustible, hecho inevitable debido a que ambos sistemas son electroquímicos. Sin embargo, hay una diferencia destacable entre las pilas de combustible y las baterías. La diferencia radica en el suministro de reactivos, que se puede hacer externamente (pilas de combustible) o se puede encontrar en el interior de la carcasa del sistema (caso de la batería). En el caso de las pilas de combustible, que generarán energía indefinidamente mientras se suministre hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Sin embargo, la batería tiene un tiempo finito durante el cual se puede suministrar energía debido al hecho de que el reactivo se agota cuando ha pasado un determinado tiempo.

Las placas positiva y negativa de la batería pueden estar montadas en una misma placa, denominada placa bipolar. La placa positiva está hecha de dióxido de plomo, mientras que la placa negativa es de plomo con textura de esponja. Entre las placas positiva y negativa se encuentra el electrolito. Aún cuando en las baterías utilizadas en los vehículos para el suministro de carga auxiliar, el electrolito es líquido (ácido sulfúrico diluido), las baterías para fines de tracción utilizan normalmente electrolitos no líquidos [11]. Este electrolito no líquido tiene a menudo un gel o AGM (Absorbed Glass Mat), lo que evita la pérdida del electrolito, lo que afectaría negativamente a la operación de la batería.

Las reacciones que tienen lugar en una batería son diferentes, dependiendo de si se trata de un proceso de carga o una descarga. Para un proceso de descarga, como puede verse en la Figura 3.6, el terminal negativo reacciona con los iones sulfato presentes en el electrolito para producir sulfato de plomo. Los iones de sulfato del electrolito también reaccionan con el dióxido de plomo del electrodo positivo para producir sulfato de plomo. Por lo tanto, las dos placas producen sulfato de plomo, mientras que el electrolito pierde ácido sulfúrico y aumenta su contenido de agua.

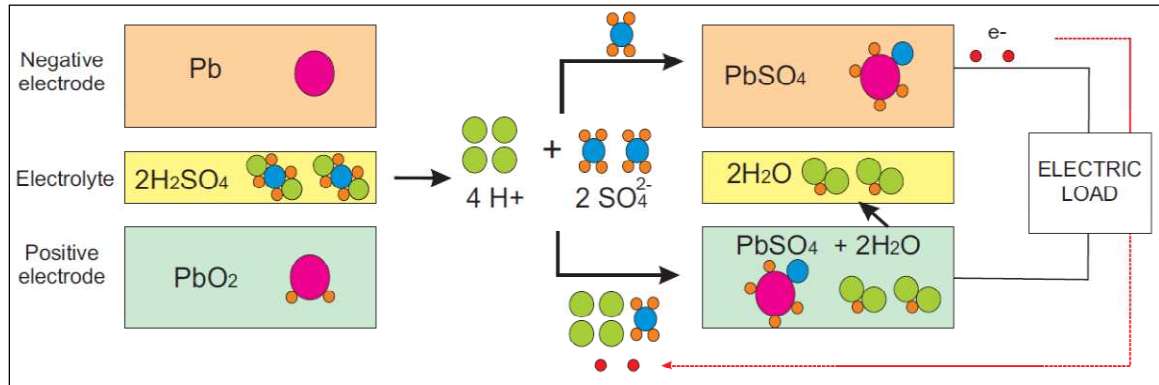


Figura 3.6: Reacciones durante el proceso de descarga de la batería
Fuente: L. Gauchía, *Nonlinear Dynamic Per-unit Models for Electrochemical Energy Systems*.

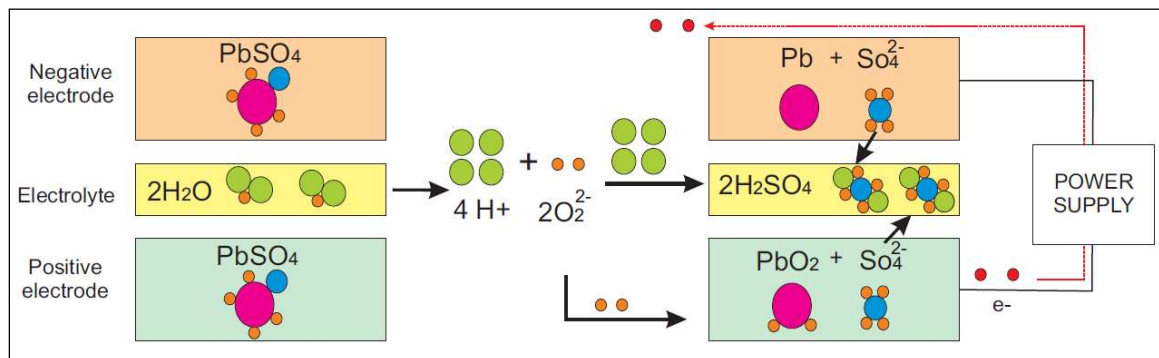


Figura 3.7: Reacciones durante el proceso de carga de la batería
Fuente: L. Gauchía, *Nonlinear Dynamic Per-unit Models for Electrochemical Energy Systems*.

Para el proceso de carga, una fuente de alimentación externa se conecta entre los terminales de la batería. El estado inicial es el de la izquierda de la Figura 3.7, cuando la batería está descargada, es decir, ambos electrodos son sulfato de plomo. Con el proceso de carga, el sulfato presente en los electrodos retorna al electrolito, que recupera su naturaleza de ácido sulfúrico. Y en el electrodo negativo, el sulfato de plomo cambia a plomo, mientras que en el electrodo positivo cambia dióxido de plomo.

Para evitar una sobrecarga es conveniente seguir las recomendaciones hechas por el fabricante. Si no es así, la gasificación puede tener lugar. Este fenómeno se produce cuando no hay más sulfato de plomo en los electrodos para reaccionar, puesto que ya es plomo (electrodo positivo) o dióxido de plomo (electrodo negativo). Por lo que se forma oxígeno en el electrodo negativo e hidrógeno en el electrodo positivo. En el tradicional (inundadas) baterías, estos gases salir del recinto para la batería, causando la pérdida de electrolitos. Pero hoy en día, las baterías de tracción están sellados gases están atrapados en el interior de la carcasa, para permitir su recombinación con el agua.

Otros problemas que pueden estar presentes en una batería son la sulfatación y la corrosión [12]. La sulfatación tiene lugar cuando una batería se mantiene descargada durante un largo período de tiempo, haciendo que el sulfato de plomo presente en los electrodos forme cristales, que son difíciles de invertir a dióxido de plomo. La corrosión tiene lugar en los electrodos, lo que aumenta la resistencia interna eléctrica de la batería.

3.2.2 Curva característica y variables principales

La curva característica de una batería es muy similar a la obtenida para una pila de combustible. La Figura 3.8 presenta la curva característica para una batería de 12 V. Las mismas tres áreas definidas para la pila de combustible: polarización, óhmica y concentración ser observan también para las baterías.

Pero esta curva característica no define completamente a la batería. Para conocer la duración de la batería de descarga nominal a la corriente nominal, es necesario definir la capacidad de la batería en A·h. Por ejemplo, normalmente las principales características se dan como: 12 V, 100 A·h (20 h) de la batería de plomo-ácido. Esto significa que la batería será capaz de descargarse durante 20 h si la corriente de descarga es de $100/20=5\text{A}$.

Otras variables particulares usadas para las baterías son:

- Tensión de circuito abierto (OCV, Open circuit voltage): Tensión medida en circuito abierto en los terminales de la batería después de que haya pasado un cierto tiempo de reposo.
- Estado de carga (SoC, State of charge): Capacidad restante de la batería, medida como porcentaje de la capacidad nominal.
- Estado de salud (SoH, State of Health): Refleja el estado general de la batería, así como la capacidad de seguir cargando cuando se compara con una batería nueva.
- Profundidad de descarga (DoD, Depth of discharge): Cantidad de energía extraída de la batería. Normalmente se expresa como un porcentaje de la capacidad nominal.

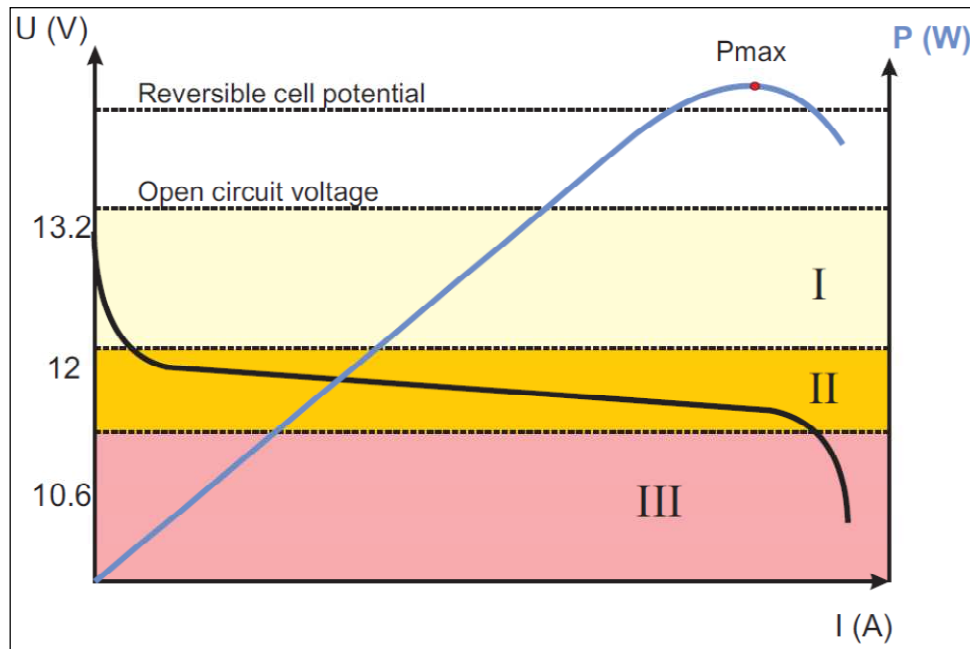


Figura 3.8: Curva característica de una batería de plomo-ácido de 12 V
Fuente: L. Gauchía, *Nonlinear Dynamic Per-unit Models for Electrochemical Energy Systems*.

3.3 Supercondensadores

Los supercondensadores son sistemas de almacenamiento de energía que pertenecen a la familia de los condensadores. Los condensadores convencionales almacenan energía mediante la recopilación de cargas positivas en un electrodo y cargas negativas en el otro, con un electrolito en el medio. Esta separación de cargas es la responsable de la creación de un potencial eléctrico entre los electrodos. Sin embargo, los supercondensadores no usan el electrolito de la misma manera, utilizan otra tecnología, la de doble capa eléctrica, que permite una separación de carga masiva.

El uso de almacenamiento de energía a través de la doble capa eléctrica fue presentado por primera vez en 1957 por H. Becker, quien trabajó en General Electric. El dispositivo tal como lo conocemos hoy en día fue presentado por Robert Rightmire, químico de la Compañía de Petróleo Estándar de Ohio (SOHIO, Standard Oil Company de Ohio) en 1962. Otro investigador de la compañía, Boos Donald continuó en 1970 la investigación iniciada por Rightmire.

3.3.1 Partes y principio de funcionamiento

Los supercondensadores están formados por dos electrodos metálicos (láminas, que no son voluminosas) recubiertos con carbono activo, sumergidos en un electrolito y separados por un separador de papel, como se ve en la Figura 3.9. Los electrones se acumulan en uno de los electrodos (el que está conectado al terminal negativo) y atraen iones positivos del electrolito [13]. En el otro electrodo, las cargas positivas se acumulan, atrayendo a los iones negativos del electrolito, mientras que la corriente fluye a través de la carga externa. El separador evita que la corriente fluya directamente entre los dos electrodos y las causas del efecto de tener dos capas de carga, por lo que también los supercondensadores son llamados condensadores eléctricos de doble capa (EDLC, Electrical Double Layer Capacitor). Debido al hecho de que los electrodos están hechos de un material muy poroso de alta que presenta poros de pequeño diámetro (orden de nm) la carga puede ser almacenada en los microporos en la interfaz entre el electrodo y el electrolito. Además, la superficie del electrodo es mucho mayor que, por ejemplo, en las baterías, y puede alcanzar $2000\text{m}^2/\text{g}$ [14]. Esta combinación de gran superficie y pequeña separación entre las cargas permite alcanzar capacidades de faradios y miles de faradios. Uno de los inconvenientes de la pequeña separación es la tensión máxima, que depende de las características de ruptura dieléctrica, y provoca que los supercondensadores sean sistemas de baja tensión (máximo 3,5 V).

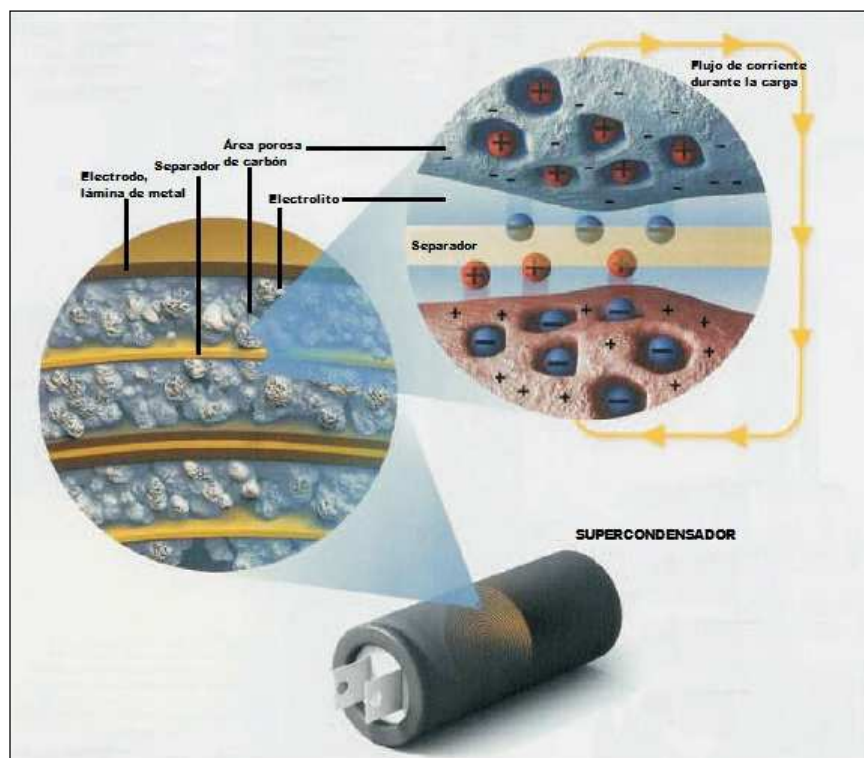


Figura 3.9: Operación y componentes de los supercondensadores
Fuente: G. Zorpette, *Super charged*, IEEE Spectrum, Enero 2005.

Estas características de operación determinan a los supercondensadores como fuentes de alta potencia, ya que son capaces de suministrar picos de potencia muy elevados durante períodos muy cortos de tiempo. Las diferencias entre la potencia y la densidad energética de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía se pueden consultar en la Figura 3.10.

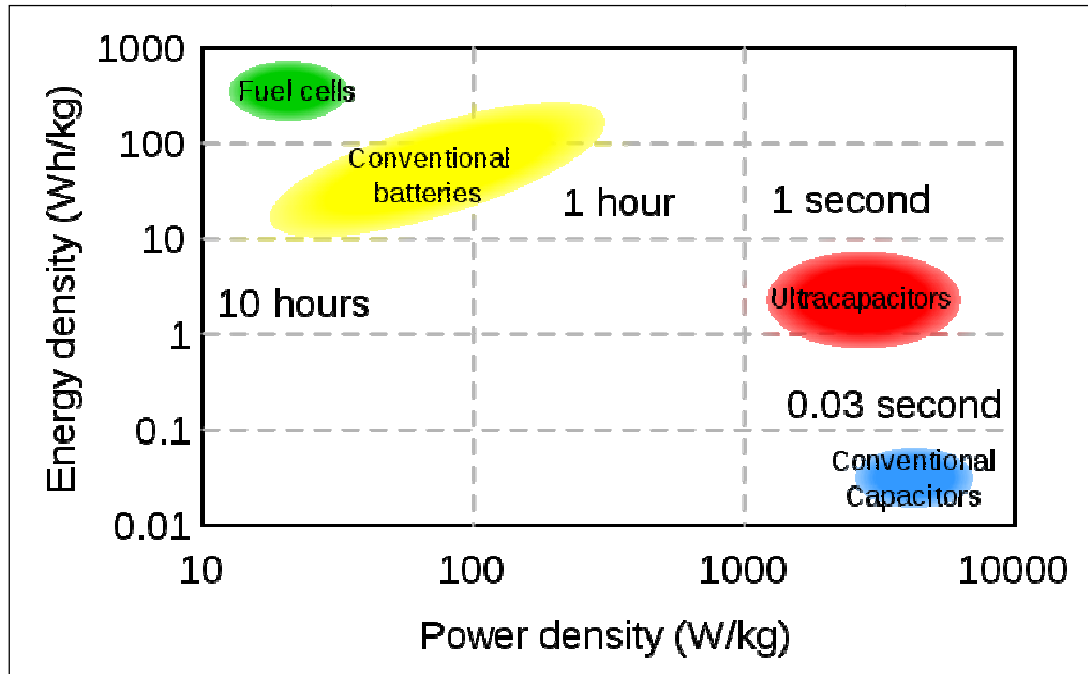


Figura 3.10: Gráfico de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía
Fuente: Maxwell Technologies.

Además de la alta densidad de potencia, los supercondensadores presentan un ciclo de vida largo y pueden resistir ciclos intensos a altas tasas de hasta 1.000.000 ciclos sin afectar severamente sus características. Por otra parte, los supercondensadores pueden almacenar energía durante largos períodos de tiempo y permanecer cerca de sus condiciones originales.

Otra característica particular de los supercondensadores es su pequeña resistencia interna, denominada resistencia eléctrica en serie (ESR, Electric Series Resistance). Esto provoca que el empaquetamiento de los supercondensadores en módulos sea un tema difícil, como el contacto y las resistencias del colector de corriente deben mantenerse lo suficientemente bajas para permitir que el supercondensador actúe durante las cargas de alta potencia.

3.3.2 Curva característica

No hay una unanimidad en cómo es la curva característica para un supercondensador. Sin embargo, los fabricantes utilizan perfiles de descarga, como el que se muestra en la Figura 3.11, que es el perfil de descarga dado por Maxwell Technologies para el supercondensador de 3000 F y 2,7 V.

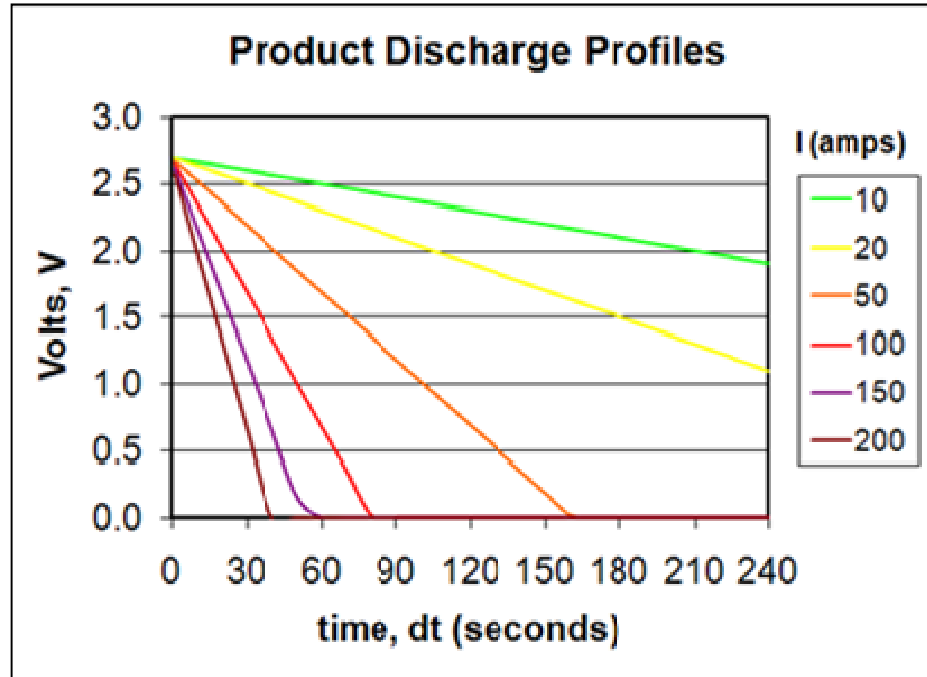


Figura 3.11: Curva de descarga de un condensador BCAP3000-P270 de 3000 F
Fuente: Maxwell Technologies.

Capítulo 4

Técnicas de análisis en corriente continua

Las técnica de análisis en corriente continua también llamadas voltamperometrías tienen como característica común que implican la aplicación de una tensión a un electrodo y la medición de la corriente resultante que fluye a través de la celda electroquímica. En muchos casos, la tensión aplicada es variable o la corriente se mide durante un período de tiempo. Así, todas las técnicas de voltameperotría pueden ser descritas como una función de tensión, corriente y tiempo.

Las mismas técnicas descritas pero con el control de la corriente y la medición de la tensión se llaman potenciometrías, pero en este capítulo solo se han incluido las voltamperometrías para no duplicar gráficas, debido a que son iguales exceptuando el cambio del control de tensión por la corriente.

Las ventajas de las diversas técnicas de análisis voltamperométricos incluyen una excelente sensibilidad con un gran intervalo de concentraciones de especies tanto inorgánicas como orgánicas (10^{-12} a 10^{-1} M), un gran número de disolventes y electrolitos, una amplia gama de temperaturas, tiempos rápidos de análisis (segundos), la determinación simultánea de varios analitos, la capacidad de determinar los parámetros cinéticos y mecanísticos, una teoría bien desarrollada y por lo tanto la capacidad de estimar razonablemente los valores de parámetros desconocidos, y la facilidad con la que las diferentes formas de onda de tensión pueden ser generadas y las medidas pequeñas corrientes.

Los químicos analíticos usan rutinariamente técnicas voltamperométricas para la determinación cuantitativa de la variedad de sustancias inorgánicas y orgánicas disueltas. Químicos inorgánicos, físicos y biológicos utilizan técnicas de voltamperometría para una gran variedad de propósitos, incluyendo los estudios fundamentales de los procesos de oxidación y reducción, los procesos de adsorción sobre las superficies de transferencia de electrones, la cinética de los procesos de transferencia de electrones y las propiedades termodinámicas de las especies disueltas. Las técnicas voltamperométricas se aplican también en la determinación de compuestos de interés farmacéutico [16].

4.1 Voltamperometría potencioestática

Aunque el nombre pueda inducir a error, el control que se hace es de tensión, siendo llamada Potenciometría galvanostática su técnica homóloga con control de la corriente.

Esta técnica se basa en aplicar una tensión constante en el electrodo de trabajo a lo largo de un cierto tiempo y obtener la medida de la corriente en función del tiempo. La tensión es aplicada durante un tiempo lo suficientemente extenso como para oxidar o reducir completamente toda la especie química en una solución dada. Se puede ver en la Figura 4.1.

Como la especie química se consume, la corriente que inicialmente es elevada, también disminuye, acercándose a cero cuando al analito desaparece de la disolución al completarse la conversión. La masa de la muestra, la masa molecular, el número de electrones en la reacción del electrodo, y el número de electrones que pasan durante el experimento, están relacionados por leyes de Faraday. Por lo que si conocemos tres de estos valores podemos calcular el cuarto.

La voltamperometría potencioestática se utiliza a menudo para asignar de forma inequívoca el número de electrones que se consumen en una reacción observada [21].

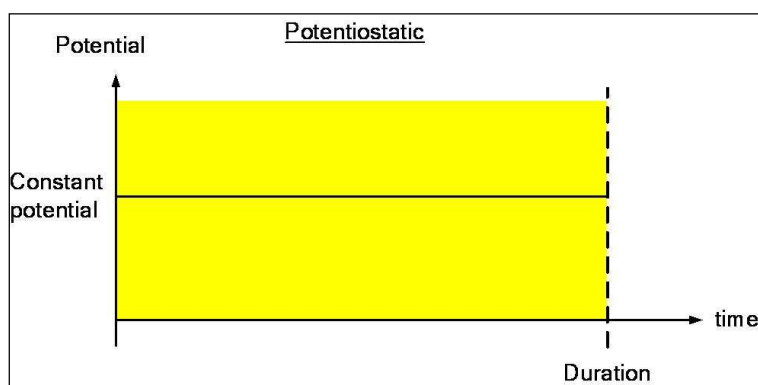


Figura 4.1: Voltamperometría potencioestática
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.2 Voltamperometría de barrido lineal

En la voltamperometría de barrido lineal (LSV), es una técnica parecida a la anterior exceptuando que la tensión del electrodo se varía a una velocidad constante a lo largo de la exploración y la corriente resultante se mide ofreciéndonos los mismos datos que en el apartado anterior hemos comentado. Se puede ver en la Figura 4.2.

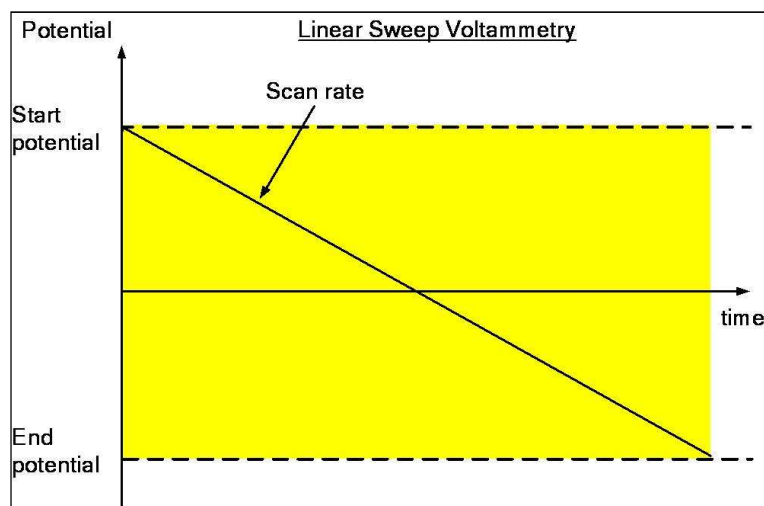


Figura 4.2: Voltamperometría de barrido lineal
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.3 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) se ha convertido en una técnica electroanalítica importante y ampliamente utilizada en muchas áreas de la química. Rara vez se utiliza para determinaciones cuantitativas, pero es ampliamente utilizada para el estudio de los procesos redox, para la comprensión de las reacciones intermedias, y para la obtención de la estabilidad de los productos de reacción [16].

Esta técnica se basa en la variación de la tensión aplicada al electrodo de trabajo, se aplica una rampa de tensión al electrodo de trabajo para cambiar gradualmente la tensión y después se invierte, volviendo a la tensión inicial (ver la forma de onda triangular en la Figura 4.3). Durante el barrido de tensión, se mide la corriente resultante de la tensión aplicada. Estos valores se utilizan para trazar el gráfico de la corriente en función de la tensión aplicada.

Se puede ejecutar un solo ciclo o hacer un experimento de varios ciclos. La repetición de los ciclos permite que el sistema pueda llegar a un estado estacionario o que se acumulen productos de reacción en la superficie del electrodo [17].

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son las tensiones de pico y el pico de las corrientes de los picos catódicos y anódicos, respectivamente. Si el proceso de transferencia de electrones es rápido en comparación con otros procesos (por ejemplo, difusión), la reacción se dice que es electroquímicamente reversible [16].

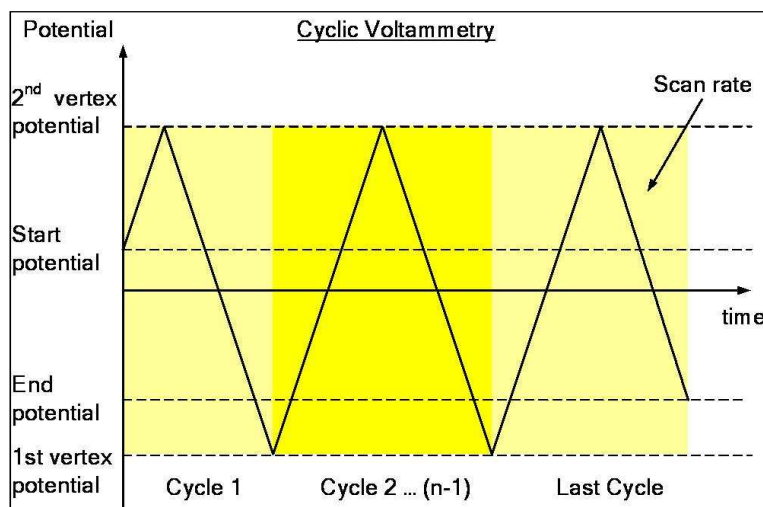


Figura 4.3: Voltamperometría cíclica
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.4 Voltamperometría de barrido escalonado

La voltamperometría de barrido escalonado (SLSV) es similar a la voltamperometría de barrido lineal. La tensión va aumentando en saltos, en vez de linealmente. Cuando el paso es muy pequeño, es casi igual que una voltamperometría de barrido [18]. Se puede ver en la Figura 4.4.

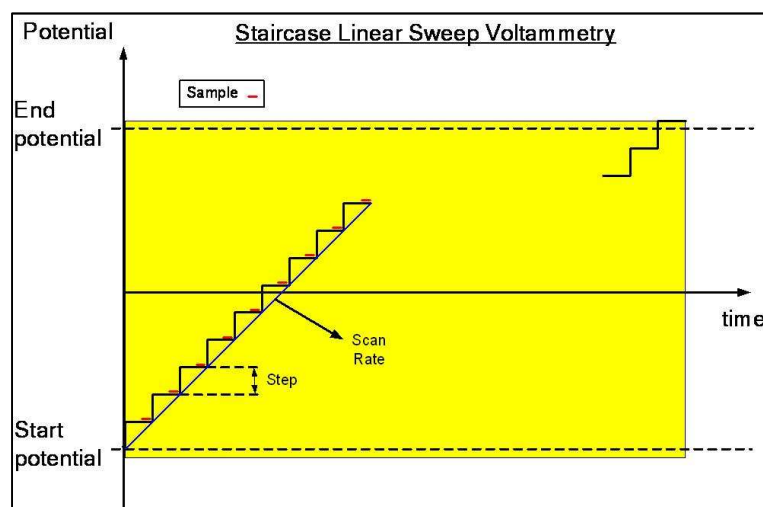


Figura 4.4: Voltamperometría de barrido escalonado
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.5 Voltamperometría cíclica escalonada

La voltamperometría cíclica escalonada (SCV) es la mezcla de una voltamperometría cíclica y una voltamperometría de barrido escalonado. Se puede ver en la Figura 4.5.

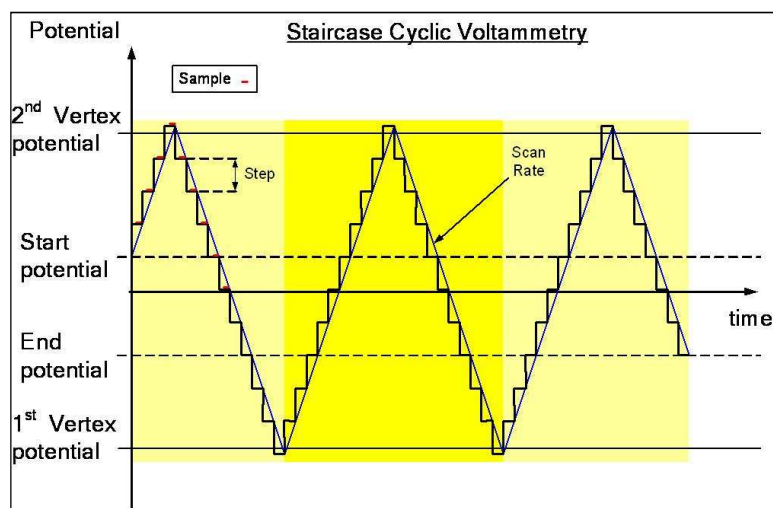


Figura 4.5: Voltamperometría cíclica escalonada
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.6 Voltamperometría de onda cuadrada

La señal de excitación en una voltamperometría de onda cuadrada (SWV) consiste en una onda cuadrada con un pulso de amplitud simétrica, superpuesta sobre una forma de onda de escalera, donde el impulso hacia delante de la onda cuadrada coincide con el paso de la escalera. Se puede observar en la Figura 4.6.

La corriente neta, se obtiene tomando la diferencia entre las corrientes hacia adelante y hacia atrás y se centra en el potencial redox. La altura del pico es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva.

Como ventajas tiene entre otras su excelente sensibilidad y el rechazo de las corrientes de fondo. Entre sus aplicaciones se incluyen el estudio de la cinética de los electrodos y la determinación de las trazas de algunas especies [16].

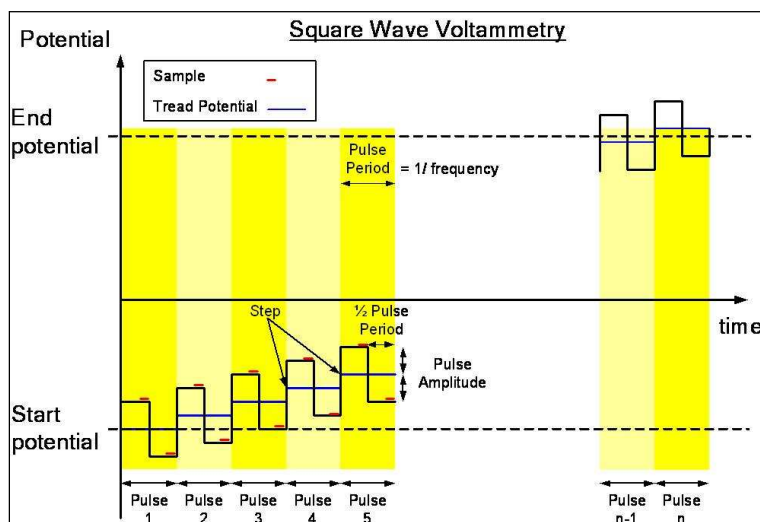


Figura 4.6: Voltamperometría de onda cuadrada
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.7 Voltamperometría de pulso normal

La voltamperometría de pulso normal (NPV) utiliza una serie de pulsos de tensión de amplitud creciente, como puede verse en la Figura 4.7. La medida de corriente se hace cerca del final de cada impulso, lo que permite que la corriente de carga tenga tiempo suficiente para decaer.

La tensión es impulsada desde una tensión inicial. La duración del pulso es habitualmente de 1 a 100 ms y el intervalo entre impulsos típicamente es de 0,1 a 5 s. El gráfico resultante muestra la corriente muestreada en el eje vertical y la tensión del pulso de cada paso en el eje horizontal [16].

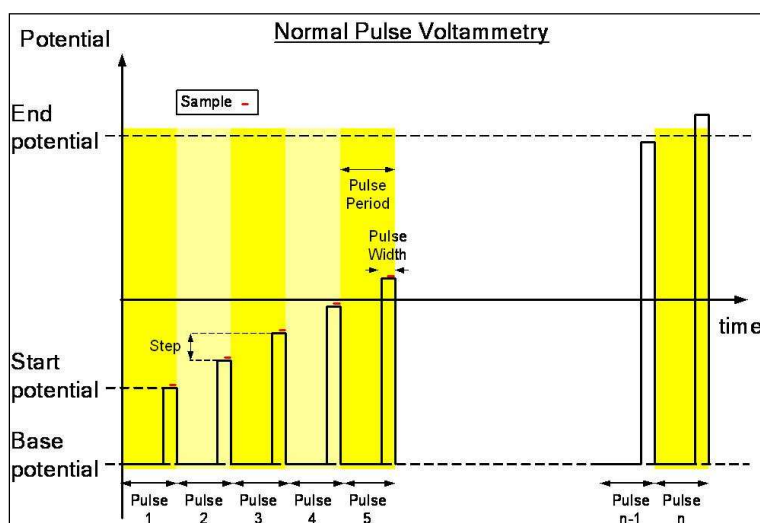


Figura 4.7: Voltamperometría de pulso normal
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

4.8 Voltamperometría de pulso diferencial

La técnica de voltamperometría de pulso diferencial (DPV) es comparable a la voltamperometría de pulso normal ya que también se realizan una serie de pulsos de tensión. Sin embargo, se diferencia porque cada pulso es de una tensión constante, de pequeña amplitud (10 a 100 mV), y se superpone sobre una base de tensión que va aumentando lentamente, como puede verse en la Figura 4.8. La corriente se mide en dos puntos para cada pulso, el primer punto es justo antes de la aplicación del pulso y el segundo al final del pulso. La diferencia entre las mediciones de corriente en estos puntos para cada pulso se determina y se grafica frente a la tensión de base [16].

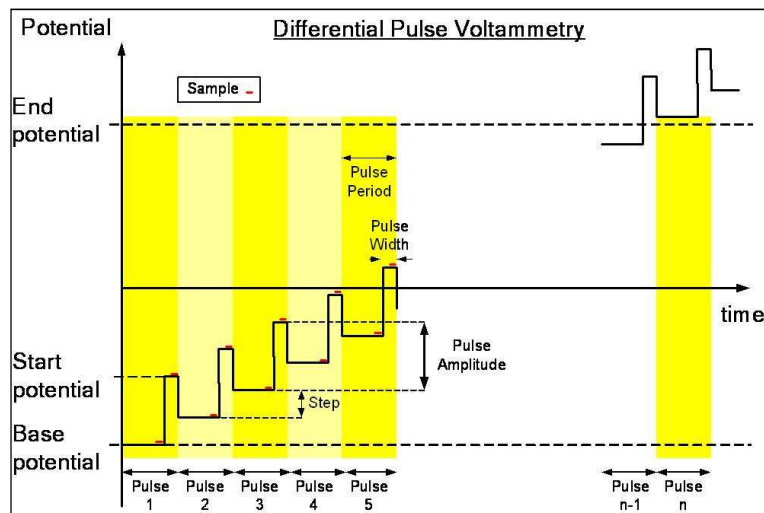


Figura 4.8: Voltamperometría de pulso diferencial
Fuente: ModuLab de Solartron Analytical.

Capítulo 5

Técnicas de análisis de impedancia

El análisis de impedancia es una popular técnica no destructiva de medición, que proporciona información sobre una amplia gama de materiales: semiconductores, cerámicas, polímeros, fotovoltaicos, ferroeléctricos, nanomateriales, biomateriales, etc.

5.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopia de la impedancia es un método experimental en el dominio de la frecuencia que puede ser utilizado para caracterizar los sistemas electroquímicos. Este método consiste en superponer una señal de corriente alterna de pequeña amplitud a la señal de corriente continua, como se muestra en la Figura 5.1. La amplitud de la señal en alterna será de alrededor de un 5% de la señal de continua. Si la señal que se superpone es de tensión, se llama modo potencioestático, mientras que si la señal superpuesta es de corriente se llama modo galvanostático. Ya se desarrolle el ensayo en uno u otro modo, se monitoriza la tensión (en el modo galvanostático) o corriente (en el modo potencioestático) resultante, que dividida entre la señal de corriente alterna que se superpone inicialmente, permite calcular la impedancia del sistema bajo estudio.

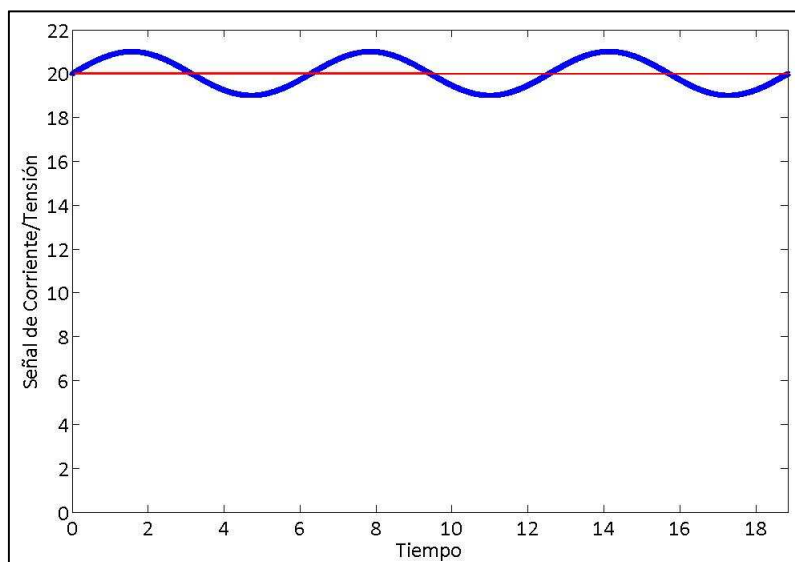


Figura 5.1: Señal de tensión o corriente alterna para una determinada frecuencia con componente de continua

Fuente: Propia.

La señal de corriente alterna que se superpone al nivel de continua es de frecuencia variable, para permitir realizar un barrido en el intervalo de frecuencia deseado. La elección del intervalo de frecuencia viene condicionada por los fenómenos que se quieran reflejar con el modelo y el tiempo de ensayo.

Los fenómenos reflejados en la espectroscopia de la impedancia son el transporte de masa, el transporte de carga, el condensador de doble capa y la inductancia. El límite inferior de la frecuencia viene determinado por el transporte de masa, que se manifiesta entre los Hz y los mHz o μ Hz, mientras que el límite superior viene determinado por el efecto inductivo, visible a partir de los kHz.

En principio, lo deseable es que el modelo abarque el intervalo más amplio de frecuencia, es decir, desde los μ Hz hasta los kHz. Pero es en este punto en el que el tiempo del ensayo restringe la elección. Esto es debido a que la duración del ensayo no debe ser elevada para evitar que las condiciones de ensayo varíen entre el comienzo y final del ensayo. Esta variación no deseable de las condiciones de ensayo se produce si el límite inferior de la frecuencia es de mHz o μ Hz, ya que se necesitarían horas para realizar el ensayo [22].

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que la tensión aplicada pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \varphi)} \quad (5.1)$$

Donde E_0 es la tensión, I_0 es la corriente, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \sin(\phi)i = Z' + Z''i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (5.2)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (5.3)$$

$$\phi = \arctan\left(\frac{b}{a}\right) \quad (5.4)$$

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- **Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- **Diagramas de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$).

La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro.

Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 5.2 [24].

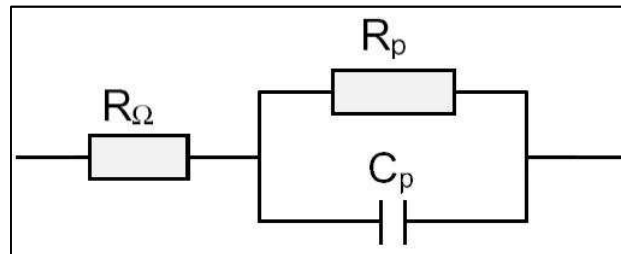


Figura 5.2: Circuito eléctrico equivalente sencillo

Fuente: J. L. Vázquez, Empleo de la Técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales. Aplicación a una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo.

El circuito equivalente representado en la Figura 5.2 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_Ω :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p} \quad (5.5)$$

R_Ω representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga.

La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además, ω es la frecuencia en rad/s e i es la unidad imaginaria.

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la Figura 5.2, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la expresión (5.5) se deduce que $Z(\omega)$ tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + b \cdot i$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist (Figura 5.3). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

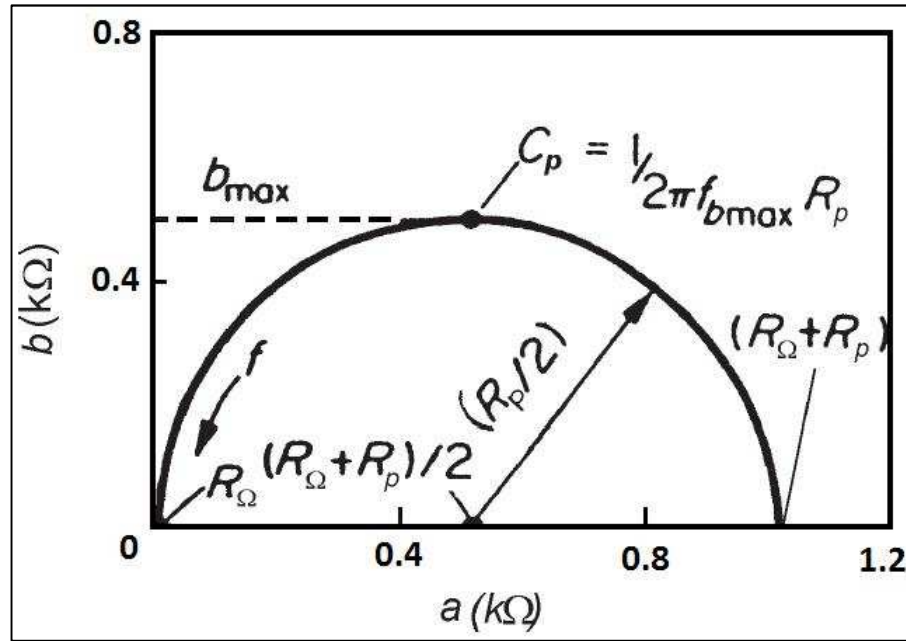


Figura 5.3: Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple

Fuente: J. L. Vázquez, Empleo de la Técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales. Aplicación a una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo.

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_Ω). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_p). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Figura 5.4), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (φ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_Ω (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1.

En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y $\log f$, se determina el pico máximo de $f_{\theta_{\max}}$, que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo. Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración [25].

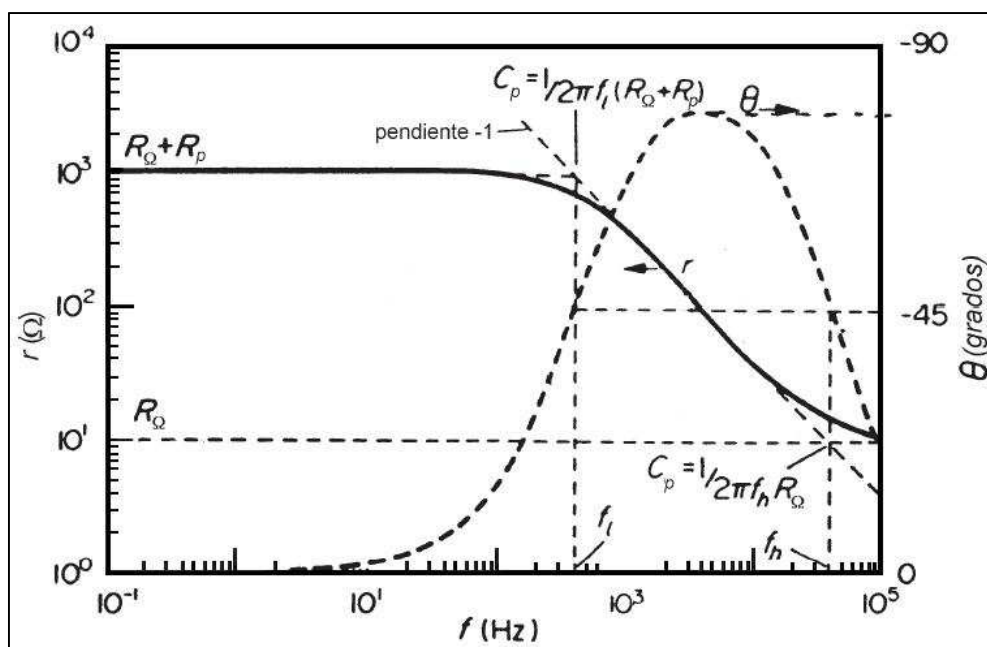


Figura 5.4: Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple

Fuente: J. L. Vázquez, *Empleo de la Técnica de Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales. Aplicación a una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo.*

5.1.1 Instrumentación

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico, está constituida por un generador/analizador de funciones (conocido como FRA por sus siglas en inglés “Frequency Response Analyzer”), el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad.

El potencióstato aplica la señal sinusoidal correspondiente al electrodo de trabajo en la celda electroquímica. La respuesta del electrodo medida por el potencióstato es alimentada a un analizador de funciones digital, el cual determina la respuesta de impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada (ver Figura 5.5).

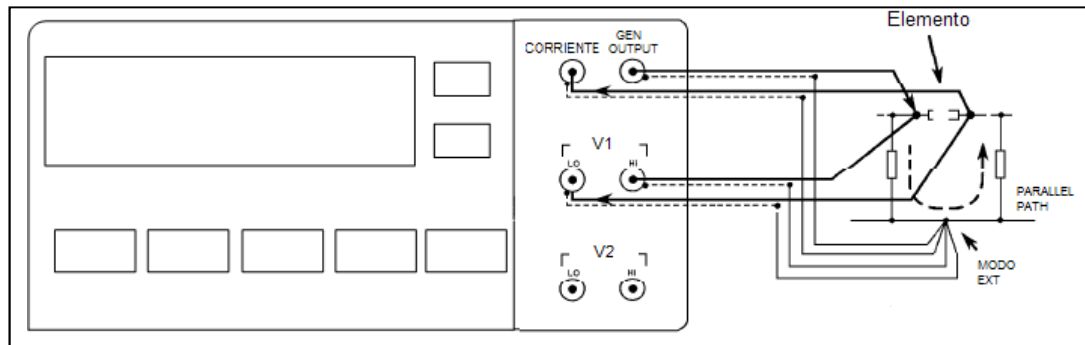


Figura 5.5: Esquema de montaje de una analizador de impedancia
Fuente: Solartron Analytical.

Aunque es posible utilizar un potencióstato manual para la captura o registro de los datos, el almacenamiento y la manipulación de los mismos se efectúa en una computadora. En la Figura 5.6 podemos ver un ejemplo de software llamado Zplot donde se pueden seleccionar los parámetros del ensayo como el rango de frecuencias de muestreo y la amplitud de la señal generada.

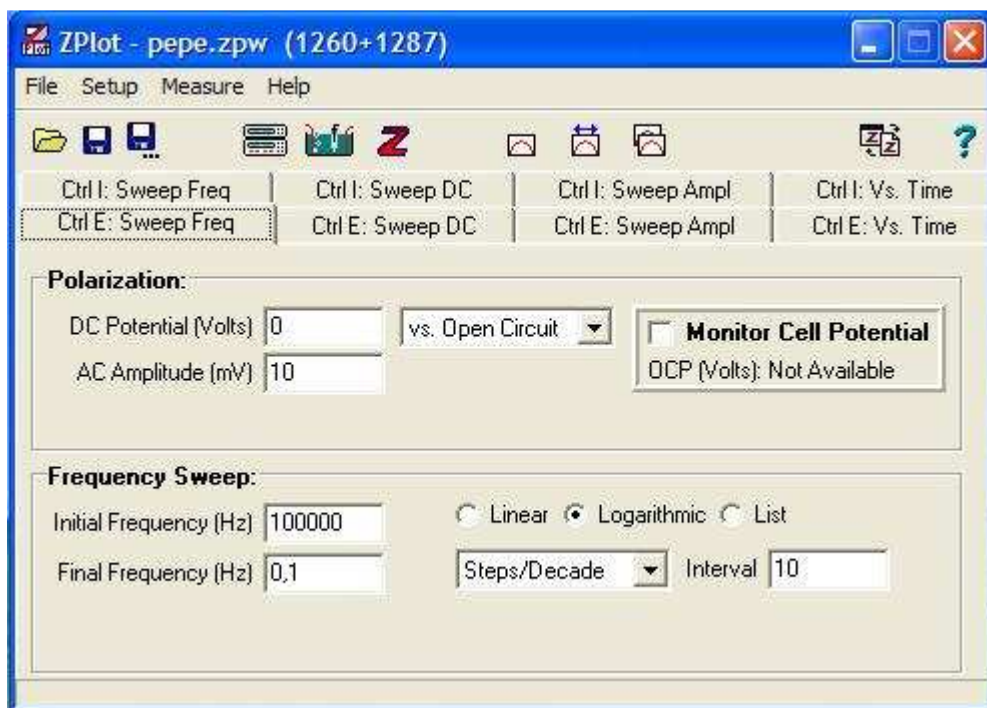


Figura 5.6: Ejemplo de software para el control del ensayo de análisis de impedancia
Fuente: Zplot.

Para realizar el ensayo a grandes potencias es necesario el uso de una fuente de tensión o una carga electrónica dependiendo si es una ensayo de carga o descarga. Entonces el analizador de impedancia enviará la señal a la carga o a la fuente y éste la amplificará la señal adecuandola a los niveles de tensión o corriente que se deseen, el montaje puede verse en la Figura 5.7.

Como vemos la configuración del ensayo se complica, no solo por haber incluido la fuente y la carga, sino por todo lo que conlleva como dimensionado de protecciones, mayor número de conexiones, etc. Y de aquí la razón del presente proyecto, que busca combinar todos los montajes dentro de un equipo sin que el usuario tenga que realizarlos.

En el posterior capítulo se detallará todo el montaje donde sustituiremos el analizador de impedancia por una FPGA y el software que se ha desarrollado.

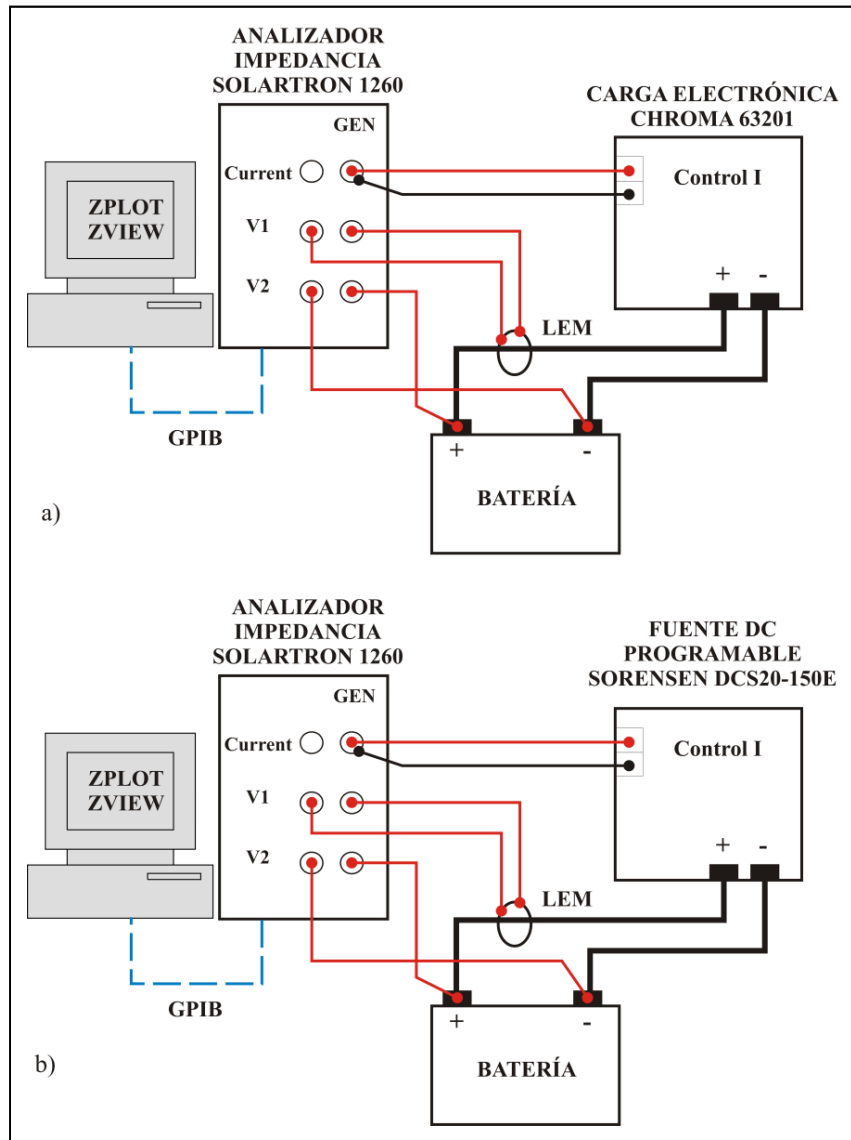


Figura 5.7: Esquema de montaje de ensayo de análisis de impedancia a alta potencia
Fuente: L. Gauchía, Modelado y simulación HIL (hardware-in-the-loop) de un sistema pila de combustible – batería.

5.1.2 Análisis de los resultados

El análisis de la información generada por la técnica de EIS depende, como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que el usuario requiera. Se pueden considerar dos tipos de análisis: Análisis gráfico o ajuste de los datos obtenidos a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.

5.1.2.1 Análisis gráfico

La representación de los componentes real e imaginario de la impedancia (mostrada en la Figura 5.3) hace referencia a un circuito simple. En estudios de corrosión el análisis gráfico de un espectro de impedancia permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un metal en un medio dado.

A partir de un diagrama de Nyquist es posible estimar el valor de la resistencia de la disolución (R_Q) como el límite a alta frecuencia de la parte real. La suma de la resistencia de polarización (R_p) y R_Q es igual al límite de la parte real a frecuencias bajas. La capacitancia del sistema (C_p), puede ser calculada a partir de la frecuencia en la cima del semicírculo del diagrama de Nyquist y del valor de R_p , ya que en este punto se cumple:

$$\omega = \frac{1}{R_p \cdot C_p} \quad (5.6)$$

C_p puede calcularse en el diagrama de Bode de $\log|Z|$ frente a $\log \omega$, ya que a altas frecuencias, $|Z|$ está dado por la ecuación 5.6, siempre y cuando la resistencia de la disolución sea pequeña.

$$\log|Z| = -\log \omega - \log C_p \quad (5.7)$$

La ecuación 5.7 indica que, a frecuencias altas, la relación entre $|Z|$ y ω es una línea recta de pendiente -1 . A fin de obtener el valor de C_p , dicha línea recta puede ser extrapolada al valor de frecuencia correspondiente y entonces:

$$|Z| = -\log C_p \quad (5.7)$$

No obstante, este procedimiento sólo es válido si la resistencia de la disolución es pequeña; de lo contrario, el error asociado puede ser considerable.

Un problema que puede presentarse comúnmente en los estudios de EIS es la estimación de parámetros a partir de datos que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y que, por tanto, muestran un semicírculo parcial. Esta situación se presenta cuando la relación RC es grande. Este comportamiento puede presentarse en metales pasivos o metales en los que se forma una película conductora porosa de superficie grande y capacitancia alta. En este tipo de casos, el uso de gráficos de admitancia puede auxiliar en el análisis de los datos [25].

5.1.2.2 Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como ya se ha mencionado, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de un sistema real.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS a la respuesta de impedancia de circuitos complejos de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión con relativa sencillez, a pesar de la matemática compleja que es requerida.

Pese a todo, es importante conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se está estudiando para plantear circuitos eléctricos equivalentes con un significado físico [23].

5.1.3 Ventaja de la técnica EIS

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltamperometría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de tensión y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, características difusivas, morfología del electrodo o la estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de la corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

Entre las principales ventajas de la técnica de EIS, se encuentran las siguientes:

- Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- El sistema puede ser tratado como lineal.
- Todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento.
- Es una medición eléctrica relativamente sencilla que puede ser automatizada.
- Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, composites, etc.).
- Es posible verificar los modelos de reacción.
- Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- Se trata de una medición de elevada precisión.
- Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

5.1.4 Limitaciones de la técnica EIS

A pesar de las ventajas de la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y en frecuencia. Se puede entonces asegurar la unicidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si conocemos el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, hacemos medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencia lo más extendido posible para discriminar mejor entre dos circuitos modelo. Una limitación aparece, entonces, debida a las diversas frecuencias de corte del equipo de medida y análisis. Si pasamos una frecuencia de corte de uno de estos aparatos, el resultado final se ve afectado.

Por último, las altas frecuencias utilizadas a menudo tienen un efecto no deseado en los mismos hilos que unen las probetas al equipo de medida. Estos hilos metálicos constituyen una inductancia parásita que aparece en alta frecuencia [23].

5.2 Interrupción de corriente

El ensayo de interrupción de corriente es un método sencillo de llevar a cabo ya que consiste en interrumpir la corriente bruscamente durante el funcionamiento y estudiar el transitorio de tensión en el instante de la interrupción de corriente. En el instante en que la corriente se anula, la tensión tiene un primer tramo de la evolución lineal seguida por otro tramo no lineal. El tramo lineal coincide con la caída de tensión óhmica y el no lineal con la caída de tensión por activación. Conociendo el punto de separación entre tramos y la corriente es posible obtener la resistencia óhmica, la resistencia de activación y el valor del condensador.

La metodología de trabajo en este ensayo es la siguiente: se definen diferentes puntos de trabajo para la pila de combustible. En cada uno de esos puntos de trabajo se interrumpe la corriente solicitada a la pila de combustible bruscamente y se estudia la evolución de la tensión ante la interrupción de corriente. La selección de los puntos de trabajo a estudiar viene determinada por su emplazamiento en la curva característica de la pila de combustible. Interesa tomar diferentes puntos en la zona no lineal debido a caídas por activación y en la zona lineal debido a caída de tensión óhmica. Para cada uno de los puntos de trabajo seleccionados se obtiene una evolución de la tensión, con el aspecto mostrado en la Figura 5.8.

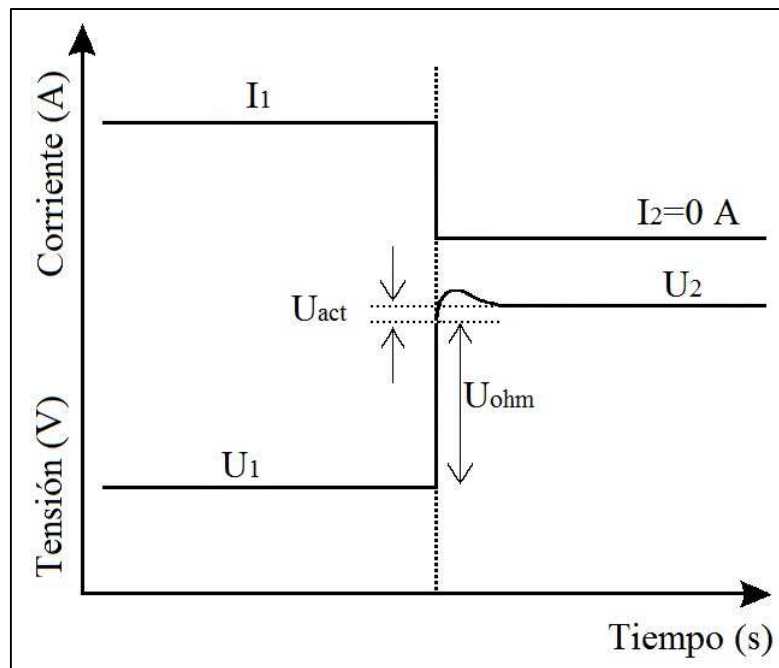


Figura 5.8: Evolución de tensión y corriente durante un ensayo de interrupción de corriente

Fuente: L. Gauchía, Modelado y simulación HIL (hardware-in-the-loop) de un sistema pila de combustible – batería.

El procedimiento de ensayo es sencillo, pero es el procesamiento de datos posterior al ensayo el que presenta dificultades, ya que la falta de precisión al elegir la frontera entre la zona lineal correspondiente a U_{ohm} y la zona no lineal correspondiente a U_{act} puede derivar en un modelo inexacto.

Para determinar este punto frontera se realizan segundas diferencias entre cada punto de la curva de tensión y el punto anterior, de forma que cuando se produce un cambio de signo en esta segunda diferencia se establece que ese es el punto frontera entra la zona lineal y la no lineal.

La zona lineal de la evolución de la tensión en el instante de interrupción de corriente corresponde con la caída de tensión óhmica y la zona no lineal corresponde con la caída de tensión por activación. Por lo tanto, conocidas las caídas de tensión y la corriente circulante se puede obtener las resistencias del modelo dinámico con:

$$\begin{aligned} R_{act} &= \frac{V_{act}}{I} \\ R_{ohm} &= \frac{V_{ohm}}{I} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Al obtener la evolución detallada de la tensión, se puede calcular la constante de tiempo de la curva, por lo que se puede conocer el condensador del modelo.

$$C = \frac{\tau}{R_{act}} \quad (5.9)$$

Éste es un método viable para calcular los parámetros del modelo de la batería, pero presenta alguna limitación.

La dificultad en realizar un modelo en el dominio del tiempo radica en identificar correctamente el punto en el que la evolución de la tensión deja de ser lineal para pasar a ser no lineal. Este es un problema que no se presenta con un modelo en el dominio de la frecuencia ya que hay software específico (ZView) que procesa los datos experimentales [22].

Por ello se decide no incluir este tipo de ensayo en nuestro equipo y optar por la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica que además de ser más precisa, existe software en el mercado como el antes nombrado que permite la compatibilidad con nuestro software.

5.3 Instrumentos de medida

Hay muchos tipos de instrumentos de medición de corriente alterna en el mercado, incluyendo voltímetros de barrido de capacidad, medidores LCR (inductancia, capacidad y resistencia), analizadores de impedancia y medidores FRA (Frequency Response Analysis) [15].

5.3.1 Medición de barrido de tensión de capacidad

La realización más simple es aplicar un barrido de tensión a una muestra y adquirir la tensión y la corriente en el dominio de tiempo a una tasa lo suficientemente alta como para ser capaz de calcular la capacitancia del material a baja frecuencia a partir de los resultados. Este tipo de sistema es capaz de obtener mediciones básicas de capacitancia a baja frecuencia, pero no es capaz de realizar una completa impedancia frente a un barrido de frecuencias y por lo tanto puede introducir grandes errores en la interpretación de los datos, especialmente cuando varios procesos de relajación están estrechamente relacionados con la frecuencia. Este tipo de sistema funciona sobre un ancho de banda de frecuencia pequeño y da poca información de diagnóstico acerca de la muestra bajo prueba. Por lo general, otros analizadores con un ancho de banda de frecuencias mayor se necesitan para hacer las mediciones a alta frecuencia con el fin de completar el análisis de la impedancia del material, y por lo tanto al usar técnicas diferentes pueden dificultar la adecuación de dos conjuntos de datos [15].

5.3.2 Medidores LCR y analizadores de impedancia

Estos instrumentos están diseñados para hacer una medición de propósito general de componentes electrónicos y generalmente en un rango de frecuencias pequeño. Estos instrumentos son de bajo coste, pero suelen ofrecer un rendimiento limitado, con pocas frecuencias seleccionables, una resolución de frecuencia pobre y una limitada gama de medición de impedancia. Normalmente, no es posible medir a baja frecuencia con estos instrumentos, típicamente la frecuencia baja de corte es en torno a 1 kHz. Un análisis a baja frecuencia y alta impedancia es crítico para muchos tipos de materiales, incluyendo polímeros, semiconductores, dieléctricos y cerámicas y por lo tanto los medidores LCR tienen una aplicación limitada en muchas de estas aplicaciones. La misma limitación se aplica a muchos analizadores de precisión de impedancia que no son también capaces de medir a baja frecuencia y alta impedancia [15].

5.3.3 FRAs

La técnica que utilizan los medidores FRA es conocida como sub-muestreo. Es una técnica que se utiliza para medir a una frecuencia más alta que la velocidad real de muestreo de un convertidor analógico-digital. Esto es evidente cuando la especificación del sistema indica una frecuencia máxima de medición de, por ejemplo, 1 MHz, mientras que los convertidores analógico-digitales están midiendo realmente a una frecuencia mucho más baja (quizás decenas o cientos de kHz o incluso menos). El teorema de muestreo de Nyquist requiere que, para ser capaz de medir una frecuencia en particular, el equipo de medida necesita muestrear los datos al menos al doble de esa frecuencia [15].

Capítulo 6

Desarrollo del equipo y el software

Tal como se mostró anteriormente para realizar pruebas a alta corrientes es necesario el uso de una fuente de tensión y una carga electrónica, que además implica un complejo montaje que hay que ir cambiando para cada ensayo. Por ello se realiza el desarrollo del equipo que este capítulo describe.

El desarrollo del sistema se ha realizado en dos partes, por un lado el diseño del software al que se ha llamado ZScope que se encarga del control del equipo, y por otro lado el diseño y la configuración de la estructura del equipo. Al conjunto del equipo con el software se le ha llamado Sistema de Pruebas de Energía (ETS, Energy Test System) al que mencionaremos por sus siglas en inglés a partir de ahora.

El ETS de alta energía electroquímica para ensayos de impedancia y en corriente continua es un sistema particular que permite hacer pruebas en el dominio de la frecuencia y del tiempo para modelado sistemas de energía de alta potencia electroquímica a altas corrientes, todo ello gracias la configuración de la fuente de tensión, carga electrónica y a la FPGA.

El ETS puede llevar a cabo, de manera sencilla y flexible, pruebas en el dominio de la frecuencia con una amplia gama de corrientes y tensiones, que incluye todos los regímenes de funcionamiento de corriente presentes en sistemas electroquímicos de energía, como baterías, pilas de combustible y supercondensadores.

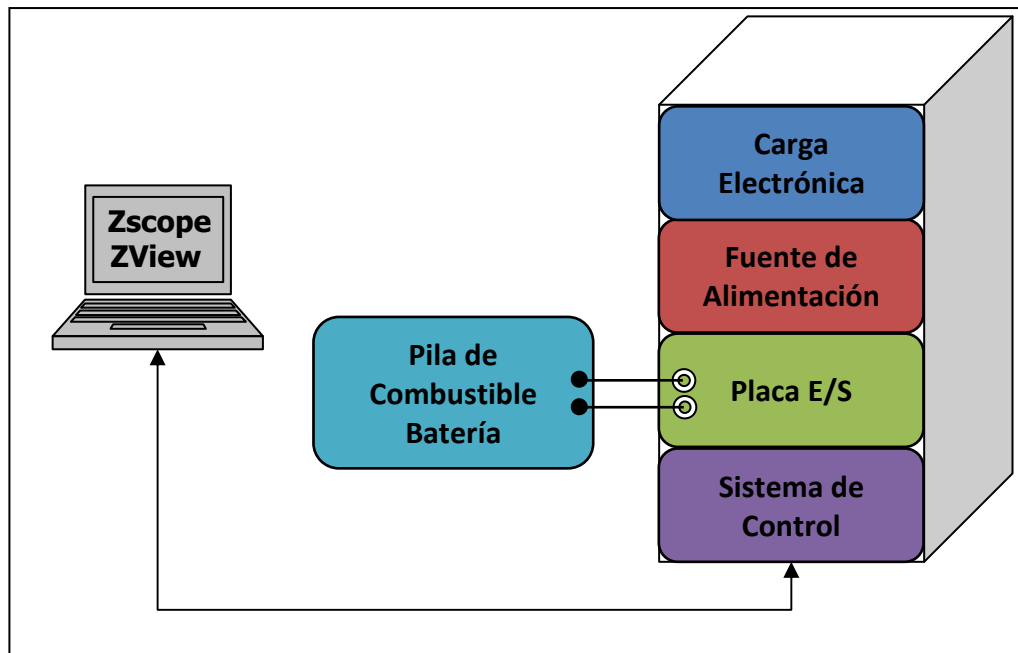


Figura 6.1: Configuración de ensayo para una fuente de energía electroquímica
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

6.1 Características

- **Plug and Play:** El sistema ETS incluye toda la instrumentación necesaria y requerida para llevar a cabo las pruebas a los sistemas de energía. Incluye carga electrónica y fuente de energía y un sistema de control en tiempo real. Todos los instrumentos están montados en un armario y está conectado internamente de modo que el usuario se puede concentrar sólo en realizar las pruebas. El software del sistema de control es ZScope, responsable del complejo control entre los diferentes instrumentos y canales implicados en la configuración deseada por el cliente, además de funcionar como analizador de impedancias gracias a la FPGA.
- **Control remoto:** el sistema ETS puede ser controlado remotamente por un ordenador convencional.
- **Plataforma flexible:** el sistema ETS permite la realización de pruebas en el dominio del tiempo y de la frecuencia.
 - **Las pruebas de dominio de la frecuencia:**
 - CA + CC para el uso de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
 - Modalidad de CA para supercondensadores.
 - Modo galvanostático (control de corriente) en las técnicas de corriente continua que hemos descrito en el capítulo 4.
 - Intervalo de frecuencias entre 10 μ Hz y 100 kHz en los modos fijo o barrido.

- **Las pruebas de dominio del tiempo:** el ETS puede ser fácilmente configurado para llevar a cabo pruebas en el dominio del tiempo, tales como ciclos de carga y descarga controlada. Las pruebas se controlan con el software ZScope. Permite controlar, monitorizar y extraer todos los datos necesarios para el procesamiento de estos y su posterior visualización.
- **Niveles de potencia:**
 - Para el modo CA + CC existen diferentes configuraciones y modelos que admiten las siguientes polarizaciones CC:
 - 150 A, 60 V
 - 300 A, 60 V
 - 600 A, 60 V
 - 1000 A, 60 V
- **Interfaz de software flexible:** el ETS viene complementado con el software ZScope para el control y análisis con funciones que incluyen entre otras opciones la adquisición de datos, la selección de parámetros de alarma por parte del usuario y las funciones de control de seguridad con límites de advertencia y disparo.

Los resultados de los datos obtenidos son compatibles con el software de ZView, por lo que el usuario puede beneficiarse de toda la experiencia, flexibilidad y circuito equivalentes que se hacen con este paquete de software de análisis gráfico.

- **Arquitectura del sistema**

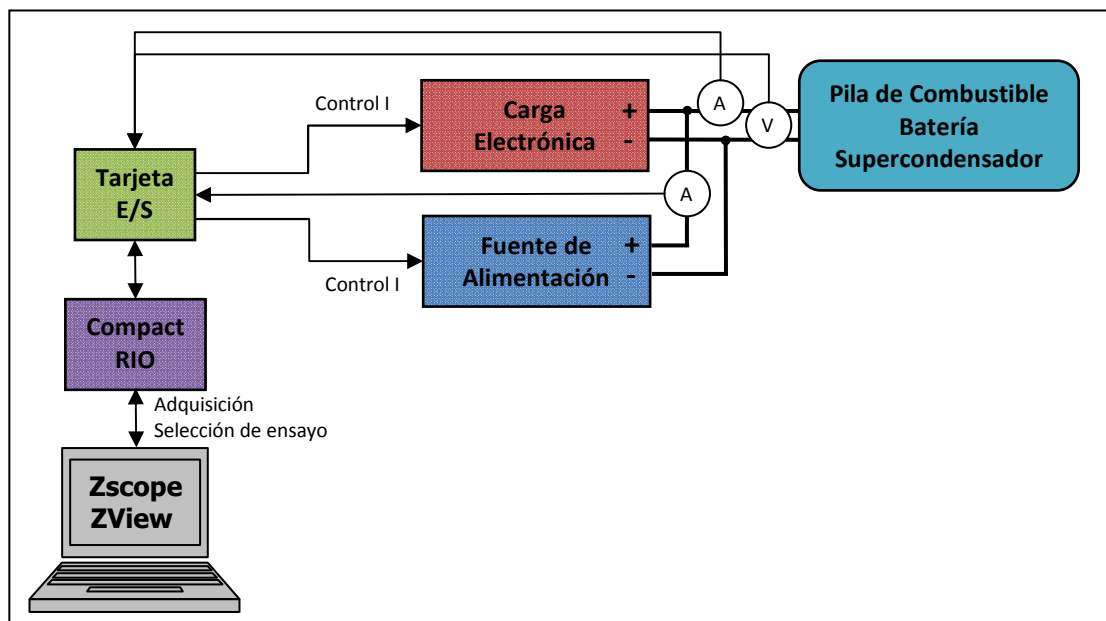


Figura 6.2: Conexiones internas del ETS
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

La Figura 6.2 muestra las conexiones internas del ETS y cómo se comunica con los sistemas bajo prueba. La idea básica de esta configuración es mantener una conexión en paralelo de la carga electrónica y la fuente de alimentación. El sistema puede ser reconfigurado para cada prueba sólo controlando la señal de programación "Control I". Por lo tanto, si sólo se utiliza uno de los instrumentos, se da una señal de entrada de 0 al instrumento que no se vaya a utilizar.

La fuente de alimentación y la carga electrónica actúan como una interfaz entre el sistema bajo prueba y el analizador de impedancia, lo que permite realizar la prueba de alta potencia sin el uso de un potenciómetro, evitando así la conexión en serie del analizador de impedancia, que puede causar graves daños debido a las altas corrientes y tensiones involucradas.

Sin embargo, la fuente de alimentación y la carga electrónica deben ser controladas de una manera particular para garantizar el éxito de ensayo y la precisión debido a la simetría de la forma de onda de corriente alterna. Y en algunos casos (que se muestra más adelante), es necesario controlar ambas en tiempo real. Esto implica la necesidad de utilizar un procesador digital de señales, con un sistema operativo de tiempo real, que deben ser capaces de comunicarse con el PC (como es la interfaz hombre-máquina que se utiliza para definir los parámetros de la prueba) y recibir y enviar señales a todos los instrumentos que envuelve el ETS, para ello se utiliza el controlador de automatización programable CompactRIO de la empresa National Instruments. Éste es un sistema reconfigurable de control y adquisición que combina todo lo anterior y además nos va a permitir prescindir del analizador de impedancia, ya que junto al software ZScope realiza la misma función.

6.1.1 Compact RIO^[19]

El CompactRIO es un sistema industrial de control y adquisición de datos pequeño y robusto que está motorizado por tecnología reconfigurable de E/S. Incorpora un procesador FPGA de tiempo real y reconfigurable para ejecutar aplicaciones independientes o distribuidas y módulos industriales de E/S removibles en caliente que poseen acondicionamiento de señal incorporado para poder conectar sensores actuadores directamente.

El Compact RIO se compone de las siguientes partes:

- **NI cRIO 9073:** Controlador Integrado en Tiempo Real de 266 MHz y FPGA de 2M de Compuertas.
 - Sistema robusto y embebido de monitoreo y control.
 - Procesador industrial en tiempo real de 266 MHz para control, registro de datos y análisis.
 - Chasis FPGA con compuertas de 2M y 8 ranuras, para temporización, control y procesamiento de E/S personalizados.
 - Puerto Ethernet 10/100Base-T; puerto serial RS232 para conexión a periféricos.
 - Rango de temperatura de operación de -20 a 55 °C; una sola entrada de suministro de potencia de 19 a 30 VDC.



Figura 6.3: NI cRIO 9073
Fuente: National Instruments.

- **NI 9223:** Módulo de Entrada Analógica Simultánea de 4 Canales, 1 MS/s, 16 Bits.
 - Velocidad de muestreo de 1 MS/s/canal.
 - Rango de ± 10 V.
 - Resolución de 16 bits.
 - Certificados de calibración trazable expedidos por el NIST.
 - Aislamiento entre canales de 60 VDC.
- **NI 9263:** Módulo de Salida Analógica de Actualización Simultánea de 4 Canales, 100 kS/s, 16 bits, ± 10 V.
 - 4 salidas analógicas actualizadas simultáneamente, 100 kS/s.
 - Resolución de 16 bits.
 - Rango de operación de -40 a 70 °C.
 - Certificados de calibración trazable expedidos por el NIST.
- **NI 9211:** Módulo de Entrada de Termopares de 4 canales, 15 S/s, 24 Bits, ± 80 mV.
 - 4 termopares o entradas analógicas de ± 80 mV.
 - Resolución de 24 bits, rechazo de ruido de 50/60 Hz.
 - Rango de operación de -40 a 70 °C.
 - Certificados de calibración trazable expedidos por el NIST.

6.1.2 Fuente de tensión Sorensen DC20-150E^[26]

El equipo Sorensen DC20-150E es una fuente de tensión que proporciona una salida de tensión o corriente continua que es variable. Tiene las siguientes características:

- Rango de tensión de salida de $0-20$ V_{CC} y corriente de $0-150$ A.
- Potencia de salida de 3000 W.
- Precisión de la medida de tensión de 0.2 V y 1.6 A para la de corriente.
- Ruido y rizado de 10 mV_{rms} y 100 mV_{p-p}.

- Programación analógica tanto para el control de tensión como para el de la corriente es 0-5V o 0-10V (escala completa de entrada).
- Alimentación: monofásica de 200-250 V_{CA} a 20 A_{rms} o trifásica de 190-250 V_{CA} a 14 A_{rms}. (Potencia de salida limitada a 2500W para alimentación monofásica).



Figura 6.4: Fuente de tensión Sorensen DC20-150E

Fuente: Ametek.

6.1.3 Carga electrónica Chroma 63201E^[27]

El equipo Chroma 63201E es una carga electrónica que permite evaluar las fuentes de alimentación de CC, dispositivos electrónicos de potencia, baterías y pilas de combustible.

Proporcionan corriente, tensión y resistencia constante además de algunos modos de potencia constante.

- Rango de tensión 1-80 V_{CC} y corriente de 0-300 A.
- Potencia de 2600 W.
- Precisión de la medida 0.1%.
- Programación analógica tanto para el control de tensión como para el de la corriente 0-10V (escala completa de entrada).



Figura 6.5: Carga electrónica Chroma 63201E

Fuente: Chroma.

6.2 Aplicaciones

El ETS permite la caracterización y modelización de sistemas de alta o muy alta corriente, tales como baterías, pilas de combustible y supercondensadores durante condiciones operativas reales y dinámicas y bajo altas corrientes y tensiones.

- Puede probar cualquier sistema de electroquímico de energía, tales como baterías, pilas de combustible y supercondensadores.
- Permite una caracterización electroquímica y un modelado eléctrico.
- Admite tanto pilas como celdas individuales. Simple o multicanal.
- Cualquier tecnología de batería puede ser probada (Pb-ácido, Ni-MH, Li, etc.)
- Cualquier tecnología de pilas de combustible puede ser probada (PEMFC, MCFC, PAFC, DMFC, etc.)
- Se puede probar cualquier tecnología de supercondensador.

6.2.1 Baterías

Las baterías se pueden ensayar con una componente CA o superpuesta a una polarización CC. Esta decisión dependerá de la finalidad de la prueba. La prueba puede llevarse a cabo con diferentes corrientes, estados de carga (SOC), temperaturas y estados de salud (SoH). Además, la combinación en paralelo de la fuente de alimentación y la carga electrónica permite realizar cualquier prueba durante los procesos de carga o descarga.

La Figura 6.6 muestra la configuración para polarización CA, ya que es la configuración más compleja, tanto para la prueba de carga y descarga.

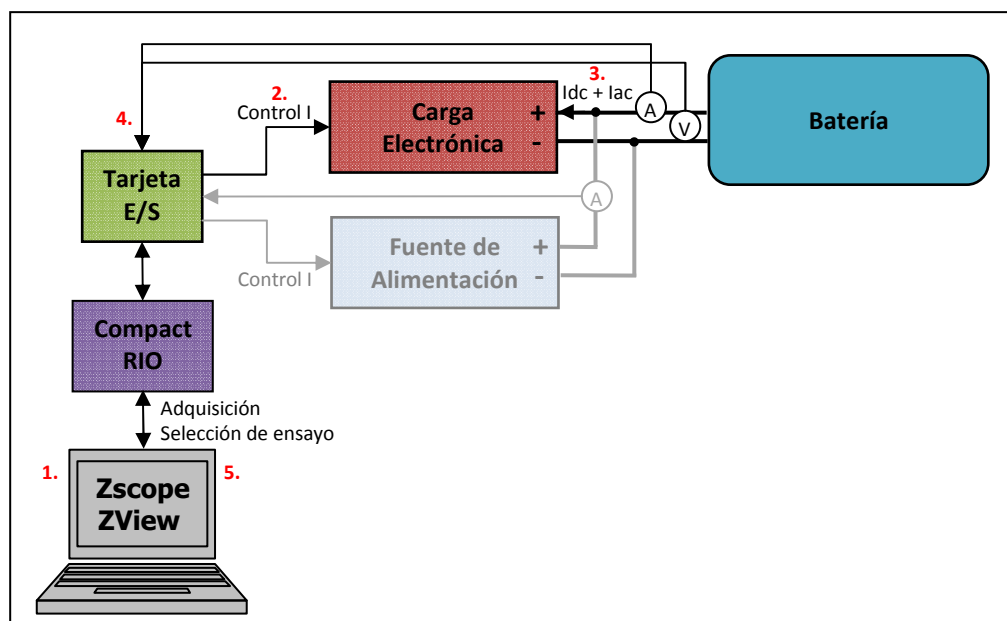


Figura 6.6: Configuración ETS para ensayo de baterías durante proceso de descarga
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

El procedimiento de la prueba seguido para esta configuración es el siguiente:

1. El usuario elige a través del software ZScope el tipo de prueba (en este caso, CA con polarización CC) y los detalles deseados de los valores de frecuencia, etc. La prueba puede llevarse a cabo con altas corrientes, debido a los rangos de corriente disponibles de la carga electrónica.
2. La información se envía al cRIO que es el equipo que controla la polarización CC y el valor eficaz de CA, así como los valores de frecuencia (fija o barrido), el cual procesa la señal. El objetivo de este tratamiento es la adaptación de la señal a los rangos necesarios para controlar la carga electrónica correctamente, que en orden obtiene de la batería los valores de corriente exactos demandados por el usuario.
3. La batería genera la corriente demandada por la carga electrónica.
4. La corriente y la tensión medida se envían al cRIO, el cual puede extraer los componentes de alterna de ambas señales para calcular la impedancia compleja.
5. Los resultados pueden ser estudiados por el usuario a través del software ZView. Como por ejemplo, un modelo dinámico no lineal de la batería que puede obtenerse ajustando el diagrama de Nyquist con un circuito equivalente, utilizando las herramientas que ofrece ZView. Los controles de calidad también pueden llevarse a cabo.

Las baterías presentan propiedades diferentes dependiendo de si están en modo de carga o descarga. Por lo tanto, es necesario ser capaz de llevar a cabo la misma prueba que en la descarga para el proceso de carga, y con la misma flexibilidad.

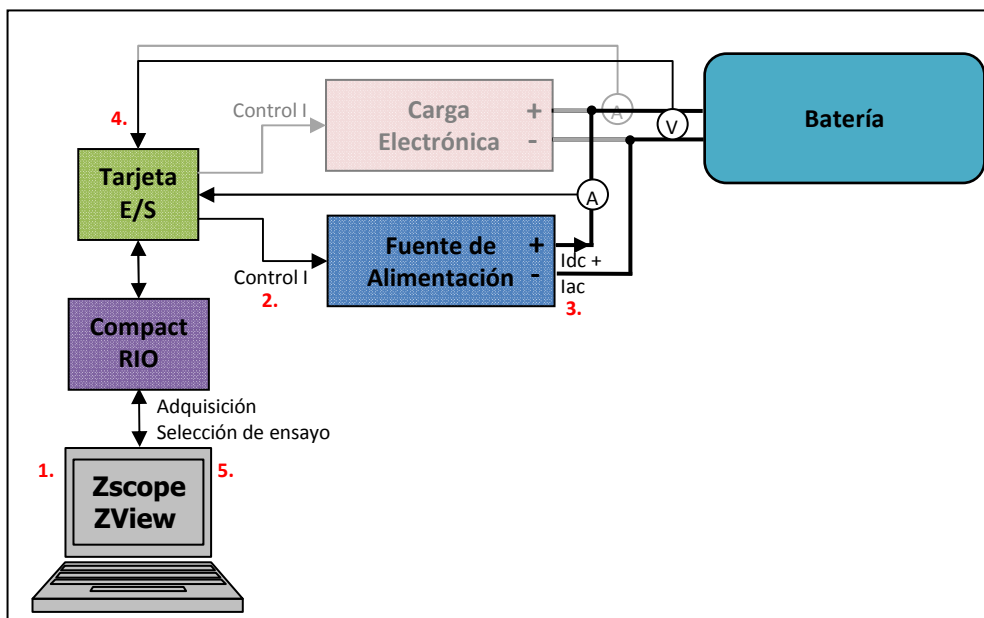


Figura 6.7: Configuración ETS para ensayo de baterías durante proceso de carga
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

El procedimiento de la prueba seguido para esta configuración es el siguiente:

1. El usuario elige a través del software ZScope el tipo de prueba (en este caso, CA con polarización CC) y los detalles deseados de los valores de frecuencia, etc. La prueba puede llevarse a cabo con altas corrientes, debido a los rangos de corriente disponibles de la carga electrónica.
2. La información se envía al cRIO que es el equipo que controla la polarización CC y el valor eficaz de CA, así como los valores de frecuencia (fija o barrido), el cual procesa la señal. El objetivo de este tratamiento es la adaptación de la señal a los rangos necesarios para controlar la carga electrónica correctamente, que en orden obtiene de la batería los valores de corriente exactos demandados por el usuario.
3. La batería absorbe la corriente generada por la fuente de alimentación.
4. La corriente y la tensión medida se envían al cRIO, el cual puede extraer los componentes de alterna de ambas señales para calcular la impedancia compleja.
5. Los resultados pueden ser estudiados por el usuario a través del software ZView. Como por ejemplo, un modelo dinámico no lineal de la batería que puede obtenerse ajustando el diagrama de Nyquist con un circuito equivalente, utilizando las herramientas que ofrece ZView. Los controles de calidad también pueden llevarse a cabo.

6.2.2 Pilas de combustible

Las pilas de combustible pueden ser ensayadas tanto como celdas individuales como una pila completa. La única diferencia es el rango de tensión necesario. Además, las pilas de combustible operan solamente como fuentes de alimentación, y no pueden ser recargadas eléctricamente como las baterías. Por lo tanto, la prueba en el dominio de la frecuencia se puede aplicar sólo con una señal polarizada en CA, como se muestra en la Figura 6.8.

La configuración es similar a la utilizada para las pruebas del proceso de descarga de la batería.

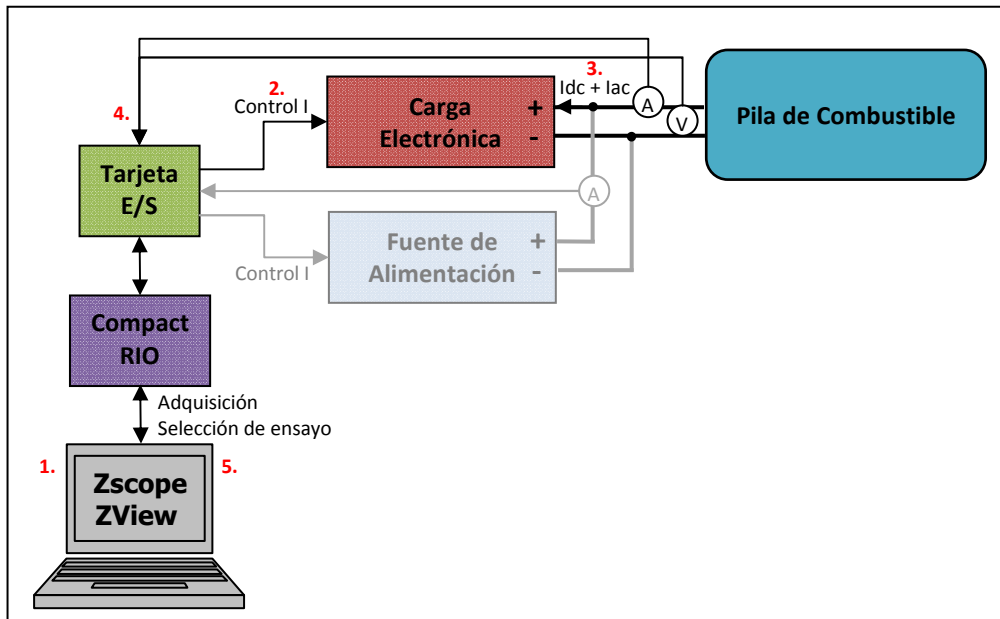


Figura 6.8: Configuración ETS para ensayo de pilas de combustible

Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

El procedimiento de la prueba seguido para esta configuración es el siguiente:

1. El usuario elige a través del software ZScope el tipo de prueba (en este caso, CA con polarización CC) y los detalles deseados de los valores de frecuencia, etc. La prueba puede llevarse a cabo con altas corrientes, debido a los rangos de corriente disponibles de la carga electrónica.
2. La información se envía al cRIO que es el equipo que controla la polarización CC y el valor eficaz de CA, así como los valores de frecuencia (fija o barrido), el cual procesa la señal. El objetivo de este tratamiento es la adaptación de la señal a los rangos necesarios para controlar la carga electrónica correctamente, que en orden obtiene de la batería los valores de corriente exactos demandados por el usuario.
3. La pila de combustible genera la corriente demandada por la carga electrónica.
4. La corriente y la tensión medida se envían al cRIO, el cual puede extraer los componentes de alterna de ambas señales para calcular la impedancia compleja.
5. Los resultados pueden ser estudiados por el usuario a través del software ZView. Como por ejemplo, un modelo dinámico no lineal de la pila de combustible que puede obtenerse ajustando el diagrama de Nyquist con un circuito equivalente, utilizando las herramientas que ofrece ZView. Los controles de calidad también pueden llevarse a cabo.

6.2.3 Supercondensadores

Hoy en día, las pruebas en el dominio de la frecuencia para supercondensadores son un desafío particular. La razón es su particular alta densidad de energía. Esto implica que los supercondensadores pueden ser completamente cargados o descargados con valores de corriente muy altos durante intervalos de tiempo muy pequeños.

Las altas tasas de corriente no presentan obstáculos para el ETS, ya que la fuente de alimentación y la carga electrónica admiten muy altas tasas de corriente. Por otra parte, los supercondensadores necesitan unas señales de corriente alterna grandes, por lo que necesitamos una carga electrónica y una fuente de alimentación capaz de construirlas.

El otro desafío es la duración del tiempo de la prueba. Dependiendo del intervalo de frecuencias, las pruebas pueden tardar desde minutos hasta horas. Pero los supercondensadores descargan o cargan en un tiempo que va desde los segundos hasta los minutos, sufriendo importantes variaciones de tensión. Esto implica que cualquier polarización de corriente continua debe ser estrictamente evitada, ya que se produciría a largo plazo una variación en la tensión media de la tensión en corriente continua del supercondensador. La solución para evitar esta variación de tensión es aplicar una corriente alterna alta (debido a la alta capacidad de supercondensadores), por lo tanto, la energía cargada durante el ciclo semipositivo se descarga durante el ciclo seminegativo, de modo que al final de la prueba, la tensión es la misma que al principio. Esto se realiza a través de un algoritmo específico en el software ZScope que se ha desarrollado para este propósito. Sin embargo, no hay un equipo comercial que permita pruebas en corriente alterna en intervalos de frecuencias grandes (las fuentes de alimentación de corriente alterna normalmente presentan un intervalo de frecuencias pequeño) y con grandes amplitudes de corriente alterna (de 100 en adelante).

Este problema se resuelve mediante el uso de un control combinado de la carga electrónica de corriente continua y la fuente de alimentación. Como son sistemas de corriente continua, no presentan esa grave limitación de frecuencia y son capaces de generar corriente alterna de un signo. Si se combinan ambos elementos y cada uno genera una corriente alterna de un signo, una de signo positivo y la otra de signo negativo, en el extremo del supercondensador se somete una señal de corriente alterna alta, como se muestra en la Figura 6.9. Esta gran señal de corriente alterna provocará una onda de pequeña tensión, cosa que permite el cálculo de la impedancia compleja.

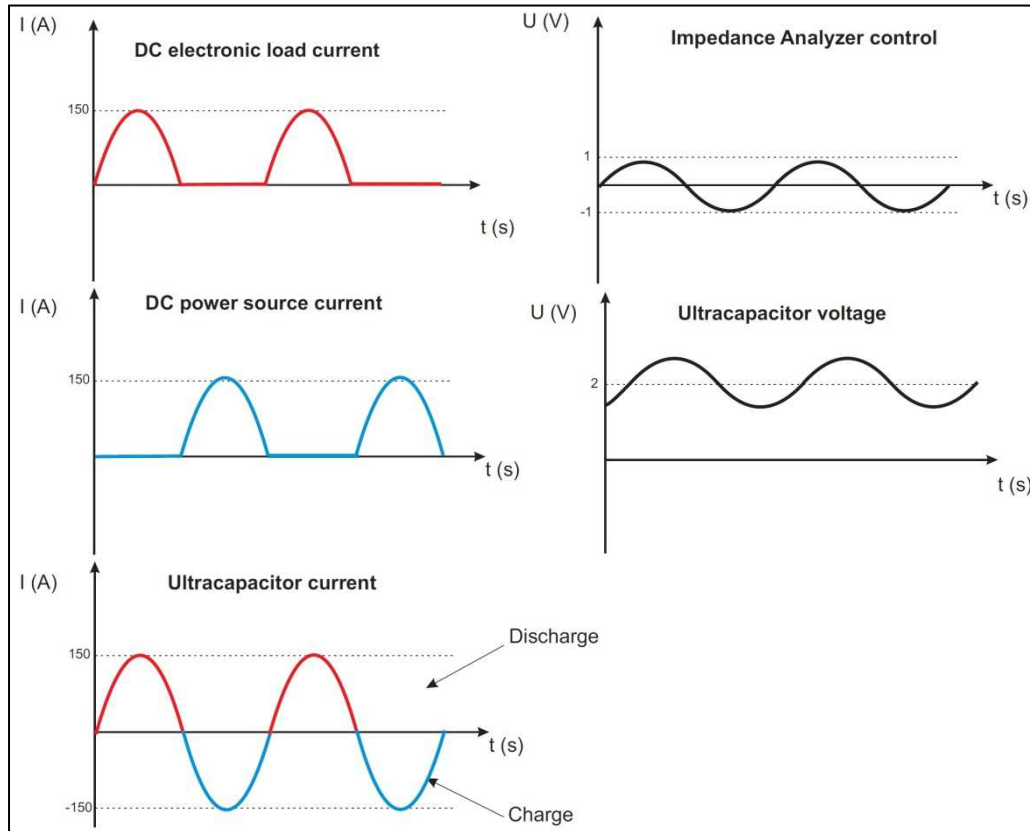


Figura 6.9: Señales de cada componente involucrado
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

Sin embargo, para garantizar el éxito del ensayo, es importante procesar correctamente la señal generada en el analizador de impedancia programada por el usuario. Esta señal tiene que ser separada en tiempo real en sus componentes positiva y negativa, escalada para los rangos de los instrumentos de corriente y transmitida para controlar la carga electrónica y la fuente de alimentación, como se muestra en la Figura 6.10.

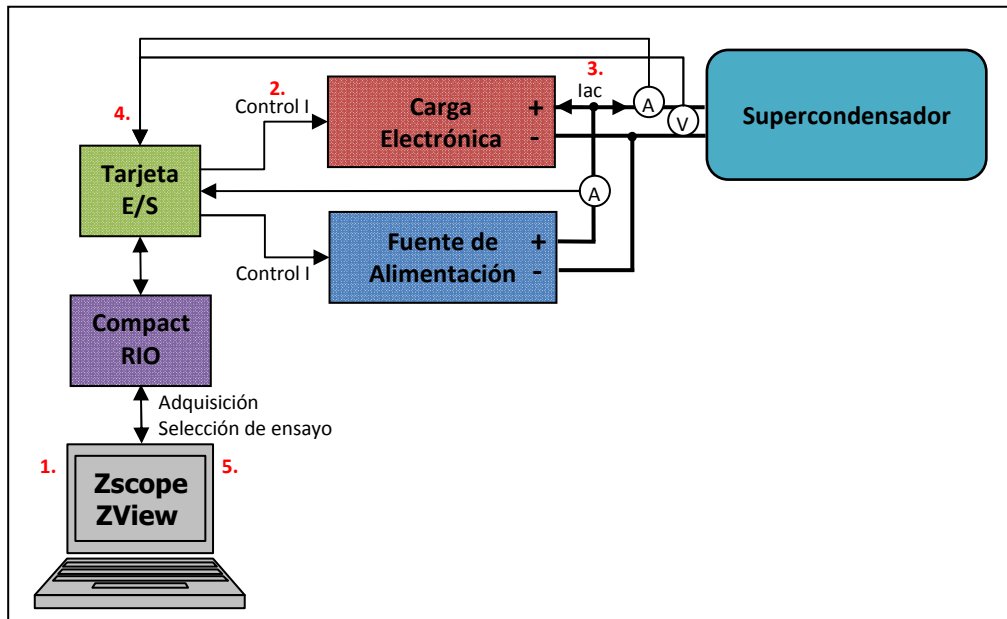


Figura 6.10: Configuración ETS para ensayo de supercondensadores

Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

El procedimiento de la prueba seguido para esta configuración es el siguiente:

1. El usuario elige a través del software ZScope el tipo de prueba (en este caso solo CA) y los detalles deseados de los valores de frecuencia, etc. La prueba puede llevarse a cabo con altas corrientes, debido a los rangos de corriente disponibles de la carga electrónica.
2. La información se envía al cRIO que es el equipo que controla la polarización CC y el valor eficaz de CA, así como los valores de frecuencia (fija o barrido), el cual procesa la señal. El objetivo de este tratamiento es el de separar la señal de corriente alterna en sus semiciclos positivo y negativo y enviar en tiempo real las señales correctamente escaladas hacia la carga electrónica y la fuente de alimentación. Por lo tanto, si la carga electrónica y la fuente de alimentación generan solamente una única señal de signo positivo o negativo, el supercondensador ve una señal completa de corriente alterna, ya que cada instrumento provoca procesos opuestos en el supercondensador: carga y descarga.
3. Las señales separadas son enviadas a la carga electrónica y a la fuente de alimentación en tiempo real.
4. El supercondensador se carga y descarga siguiendo la señal de corriente alterna.
5. La corriente y la tensión medida se envían al cRIO, el cual puede extraer los componentes de alterna de ambas señales para calcular la impedancia compleja.
6. Los resultados pueden ser estudiados por el usuario a través del software ZView. Como por ejemplo, un modelo dinámico no lineal del supercondensador que puede obtenerse ajustando el diagrama de Nyquist con un circuito equivalente, utilizando las herramientas que ofrece ZView.

6.3 Resultados de Impedancia y CC

Los resultados de las pruebas se obtienen tanto en el dominio de la frecuencia como en el del tiempo.

Los resultados de las pruebas de dominio del tiempo incluyen ciclos de carga y descarga, gráficas de tensión para todo tipo de sistemas electroquímicos de energía: pilas de combustible, baterías y supercondensadores. La Figura 6.11 y la Figura 6.12 representan los posibles resultados de una descarga dinámica de una batería de 12 V 50 Ah.

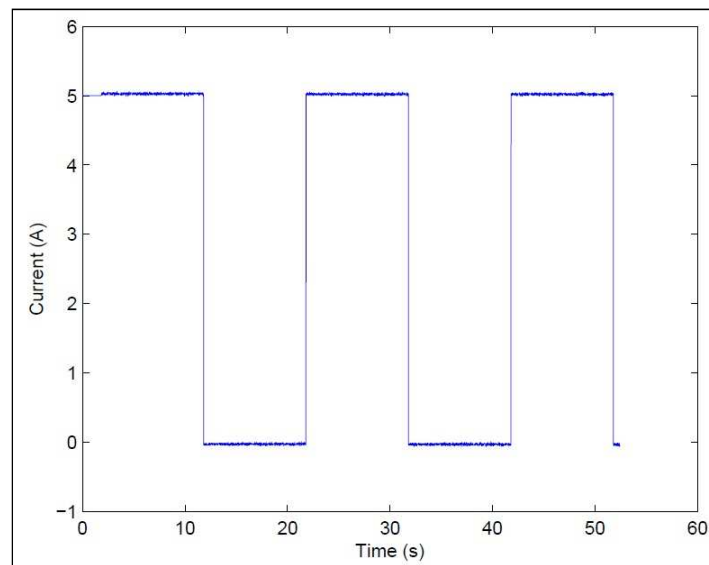


Figura 6.11: Resultado de la corriente en un ensayo en el dominio del tiempo

Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

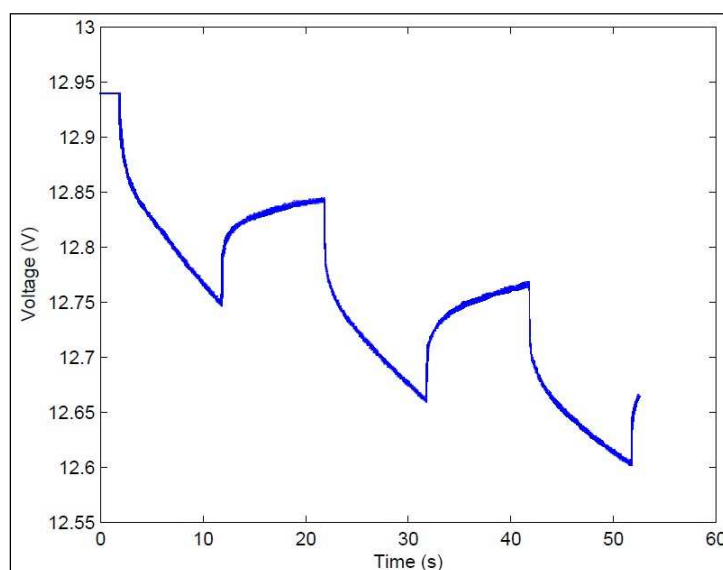


Figura 6.12: Resultados de la tensión en un ensayo en el dominio del tiempo

Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

Los resultados del ETS de las pruebas en el dominio de la frecuencia incluyen gráficos Nyquist y Bode, útiles para la obtención del "sello electroquímico" para las pruebas de calidad o para el circuito equivalente para propósitos de modelado. La Figura 6.13, Figura 6.14 y Figura 6.15 muestran los posibles resultados obtenidos usando el software ZView de un supercondensador de 3000 F 2.7 V.

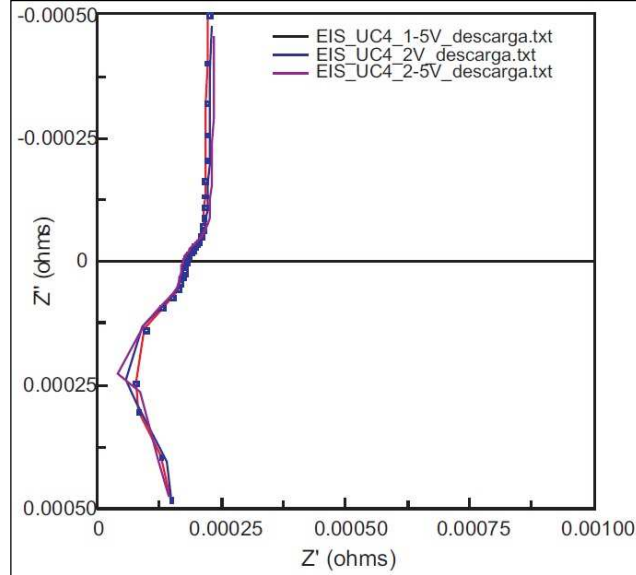


Figura 6.13: Diagrama Nyquist resultado en un ensayo en el dominio de la frecuencia
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

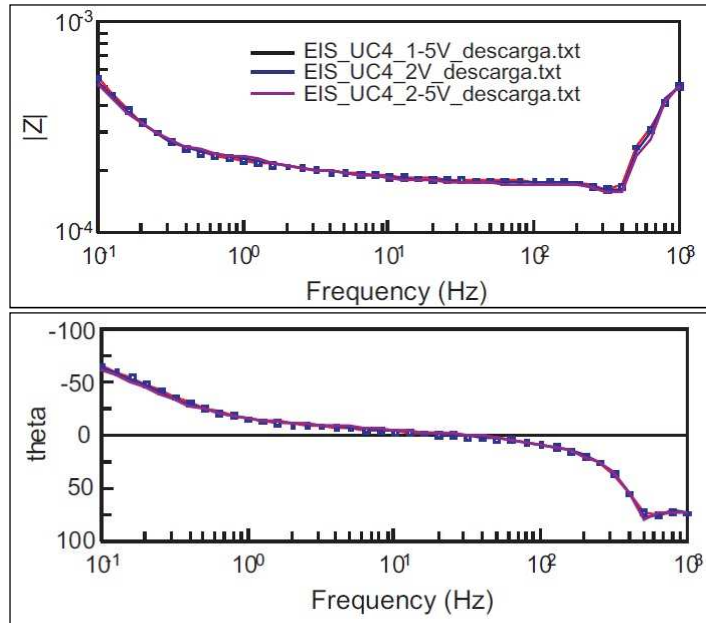


Figura 6.14: Diagrama Bode resultado en un ensayo en el dominio de la frecuencia
Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

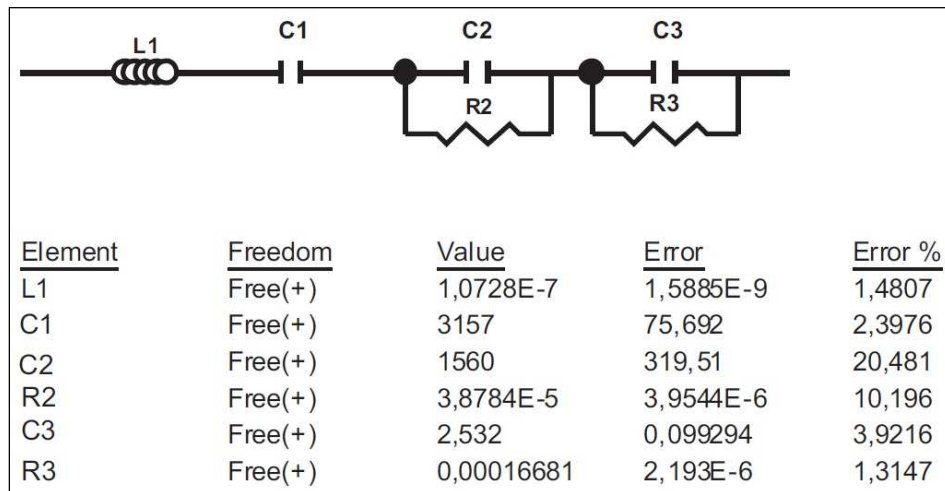


Figura 6.15: Modelo eléctrico resultado en un ensayo en el dominio de la frecuencia
 Fuente: L. Gauchía, Memoria técnica ETS.

6.4 Desarrollo del software (ZScope)

6.4.1 LabVIEW

LabVIEW es un programa de desarrollo de aplicaciones, utilizando un lenguaje de programación gráfico, llamado lenguaje G, con el que poder crear programas en forma de diagrama de bloques.

Utiliza terminología, iconos, e ideas familiares para científicos e ingenieros y se basa en símbolos gráficos en lugar de lenguaje textual para describir las acciones de programación.

Incluye librerías de funciones y subrutinas para la mayoría de las tareas de programación. Contiene bibliotecas de aplicaciones específicas para la adquisición de datos y control de los instrumentos GPIB y serie, análisis, representación y almacenamiento de datos. Incluye herramientas convencionales de desarrollo de programas, lo que permite establecer puntos de interrupción, animar la ejecución del programa para ver cómo los datos pasan a través del programa, y ver paso a paso a través del programa para hacer que el desarrollo y depuración del programa más fácil.

Los programas de LabVIEW son llamados instrumentos virtuales (VIs), porque su apariencia y funcionamiento imitan a instrumentos reales. Sin embargo, son análogos a las funciones de los lenguajes de programación convencionales. Los VIs tienen tanto una interfaz de usuario interactiva, como un equivalente de código fuente, y aceptan parámetros de otros VIs. A continuación se describen estas características.

- Los VIs contienen una interfaz de usuario interactiva como puede verse en la Figura 6.16, al que se llama panel frontal, ya que simula el panel de un instrumento físico. El panel frontal puede contener botones, pulsadores, gráficos y otros controles e indicadores. Se pueden introducir datos de entrada utilizando el teclado o ratón, y luego ver los resultados en la pantalla del ordenador.

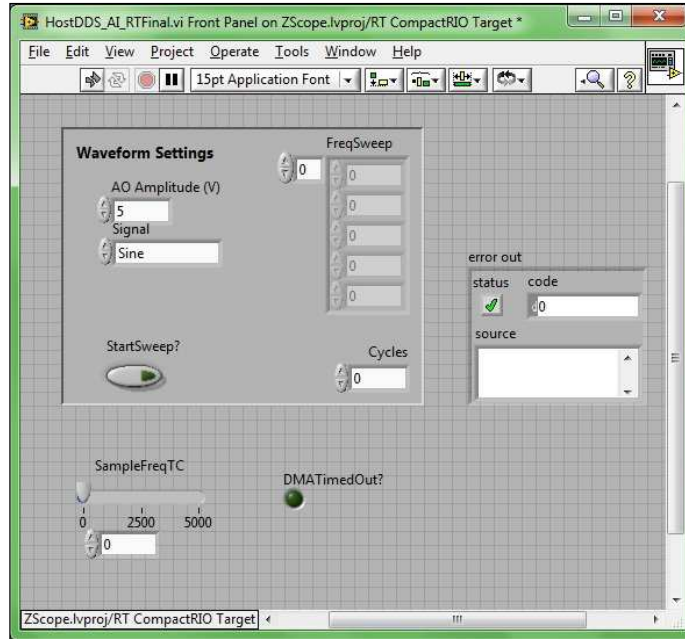


Figura 6.16: Panel Frontal

Fuente: Propia.

- Los VIs reciben instrucciones de un diagrama de bloques, como el que se puede ver en la Figura 6.17, que se construyen en el lenguaje G. El diagrama de bloques proporciona una solución pictórica a un problema de programación. El diagrama de bloques contiene el código fuente de la VI.

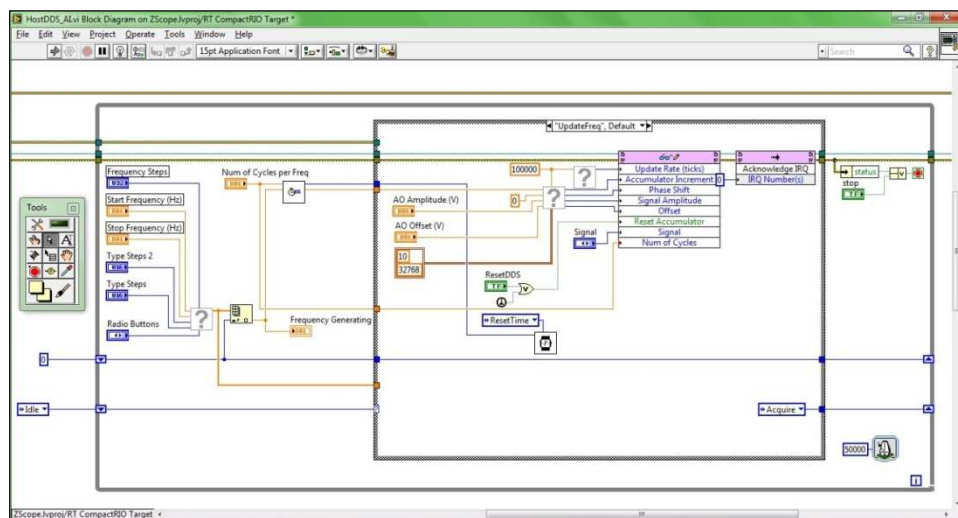


Figura 6.17: Diagrama de Bloques

Fuente: Propia.

- Los VIs utilizan una estructura jerárquica y modular. Se pueden utilizar tanto como programas de alto nivel, o como subprogramas dentro de otros programas o subprogramas. Un VI dentro de otro VI se llama subVI. El icono y el panel de conexión de un VI trabaja como una lista de parámetros gráficos para que otros VIs pueden pasar datos a él como un subVI.

Con estas características, LabVIEW promueve y se adhiere al concepto de programación modular. Se divide una aplicación en una serie de tareas, que se pueden dividir de nuevo hasta que una aplicación complicada se convierte en una serie de subtareas simples. Se construye un VI para realizar cada subtarea y luego combinar los VIs en otro diagrama de bloques para realizar la tarea más grande. Por último, el VI de alto nivel contiene una colección de subVIs que representan funciones de la aplicación.

Debido a que puede ejecutarse cada subVI por sí mismo, aparte del resto de la aplicación, la depuración es mucho más fácil. Además, muchos subVIs suelen realizar tareas comunes en varias aplicaciones, de modo que se pueden desarrollar un conjunto especializado de subVIs adecuados para determinadas aplicaciones [20].

6.4.1.1 Estructura de ZScope

En la Figura 6.18 se muestra la estructura del software ZScope a la hora de realizar un ensayo como los que se describe en el capítulo anterior.

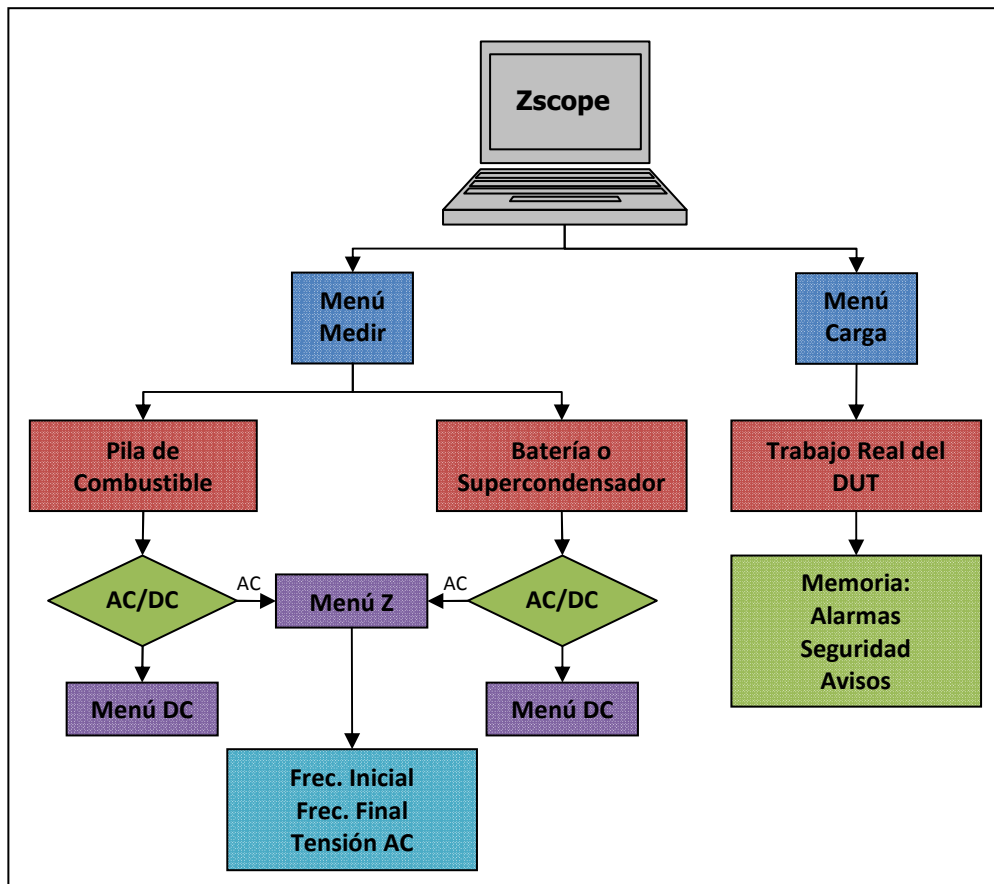


Figura 6.18: Estructura ZScope

Fuente: Propia.

Por otro lado, la estructura que se ve en la interfaz del usuario se puede ver en la Figura 6.19.

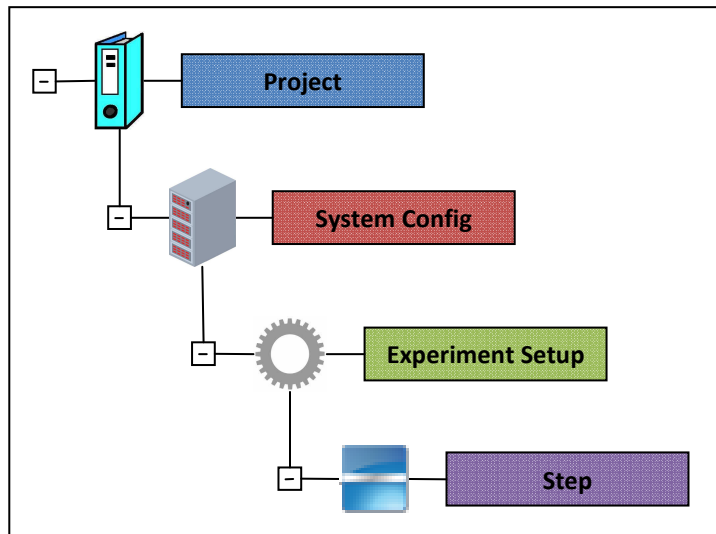


Figura 6.19: Interfaz usuario de ZScope

Fuente: Propia.

- Project: en este apartado se da nombre al proyecto, el cual engloba a todos los ensayos que el ETS realizará para un determinado estudio, además permite añadir comentarios. También se configuran las preferencias del usuario donde se elige el idioma, las unidades de temperatura, el formato de numeración (punto o coma decimal). Y finalmente se pretendía que aquí se configurase los mensajes de alarma a un correo electrónico o incluso a un teléfono móvil.

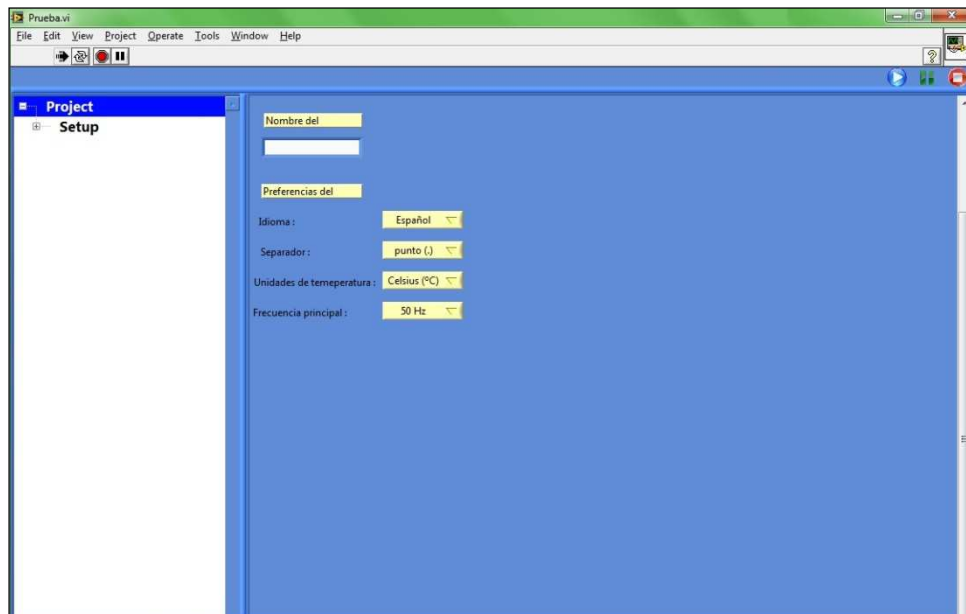


Figura 6.20: Pantalla de “Project” en ZScope

Fuente: Propia.

- System Config: se indica la configuración del hardware del sistema que tenemos. Por ejemplo: si están conectadas fuente y carga, si es sólo una o si queremos usar la medida de temperatura.
- Experiment Setup: permite nombrar el experimento, realizar comentarios, y definir el archivo de destino de los datos.
- Step: selecciona el ensayo a realizar, y se configuran los parámetros de éste.
 - Voltamperometría potenciostática
 - Voltamperometría de barrido lineal
 - Voltamperometría cíclica
 - Voltamperometría de barrido escalonado
 - Voltamperometría cíclica escalonada
 - Voltamperometría de onda cuadrada
 - Voltamperometría de pulso normal
 - Voltamperometría de pulso diferencial
 - Z (Impedancia)
 - Espera (Wait)

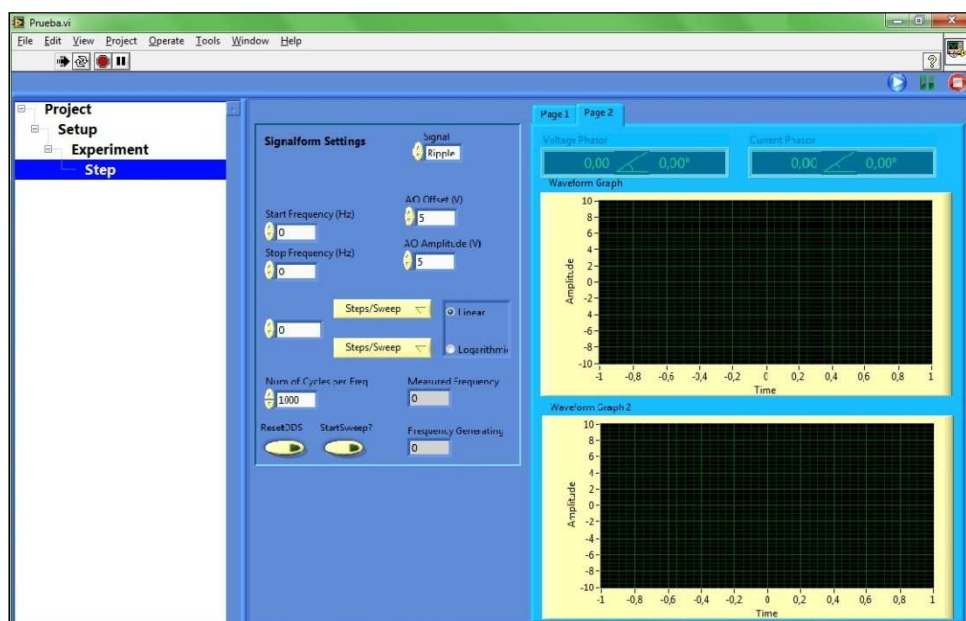


Figura 6.21: Pantalla de “Step” en ZScope para un ensayo de impedancia
Fuente: Propia.

6.4.2 Höcherl & Hackl

El ETS (Energy Test System) es un sistema simple y multicanal electroquímico para ensayos de impedancia y en corriente continua para modelado de sistemas de energía (baterías, pilas de combustible y supercondensadores) a corrientes muy altas (150A, 300A, 600A y 1000A).

El ETS (Energy Test System) es un sistema simple y multicanal electroquímico para ensayos de impedancia y en corriente continua para modelado de sistemas de energía (baterías, pilas de combustible y supercondensadores) a corrientes muy altas (150A, 300A, 600A y 1000A).

Después del desarrollo anterior, se decide utilizar el equipo NL Source-Sink de Höcherl & Hackl GmbH, el cual combina una fuente de alimentación y una carga electrónica, lo que permite facilitar el desarrollo del ETS, además el equipo tiene incluido un software desarrollado en LabVIEW lo que permite que se pueda aprovechar parte del desarrollo anterior.

6.4.2.1 Initialize

En este apartado el hardware conectado está detectado y con el botón "Start Initialize" el dispositivo conectado se inicializa, los parámetros específicos se leen y se escriben en la lista de parámetros en la pantalla. Además se da nombre al archivo de datos y la dirección donde será guardado.

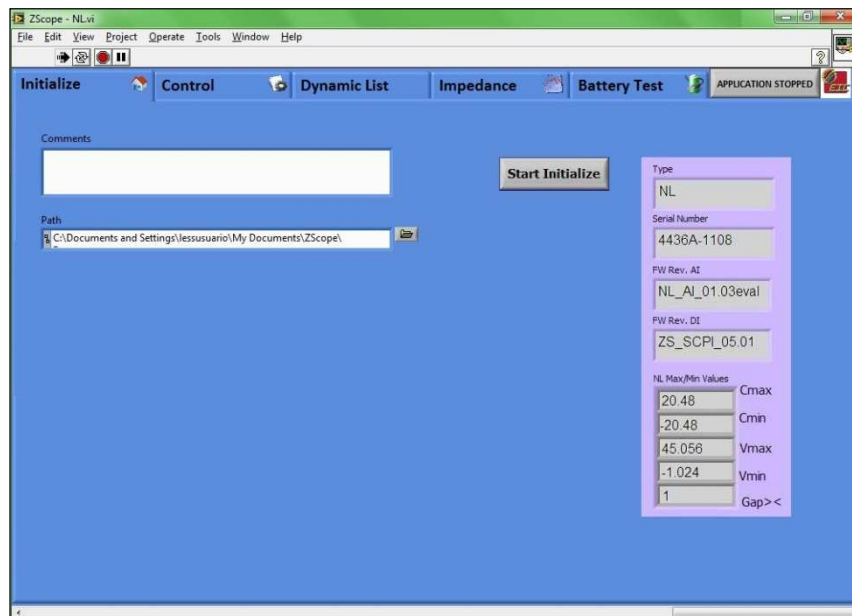


Figura 6.22: Pantalla de Inicio de ZScope

Fuente: Propia.

6.4.2.2 Control

En esta parte del programa la Fuente-Carga está controlada y la medida, además están indicados los valores de estado.

Se muestra la tensión en los terminales de salida del dispositivo, así como la corriente, teniendo en cuenta que un valor positivo es la corriente de la Fuente y un valor negativo es la corriente de la Carga. Además los hay indicadores de estado para el límite de corriente o tensión.

Se selecciona del modo de funcionamiento: corriente constante o tensión constante.

Los ensayos pueden terminar automáticamente si se llega a alcanzar el límite de corriente o tensión, o después de un tiempo determinado.

El archivo txt creado se puede abrir y procesar con casi cualquier editor o programa de hojas de cálculo, y además como se dijo anteriormente con ZView.

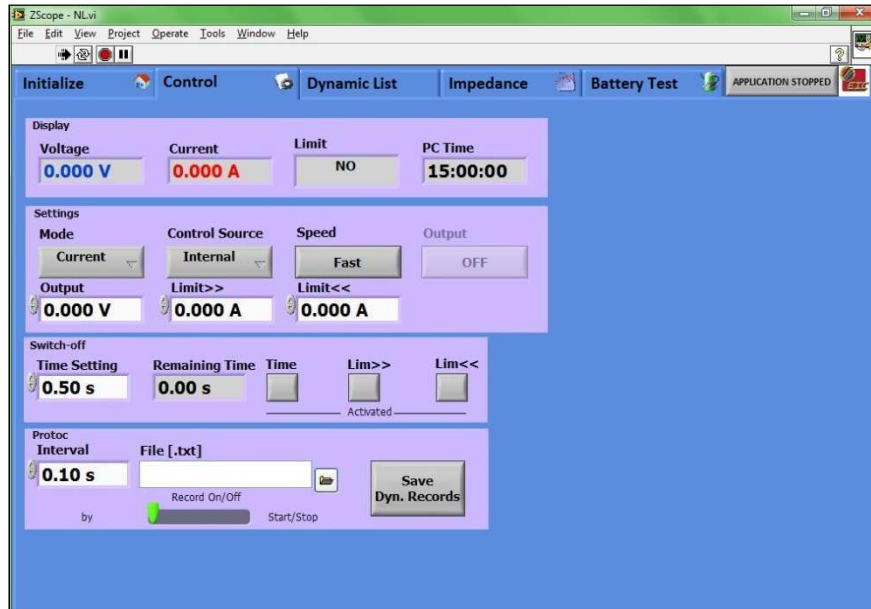


Figura 6.23: Pantalla de Control de ZScope
Fuente: Propia.

6.4.2.3 Dynamic List

Para llevar a cabo una forma de onda dinámica de corriente o tensión, existe la posibilidad de almacenar un perfil en una tabla. A continuación, este perfil se puede iniciar en los apartados **Control** o **Battery Check**.

Existe la posibilidad de ejecutar la forma de onda continua, entonces la prueba debe ser detenida manualmente. O si se determina el número de bucles, la prueba se detiene automáticamente.

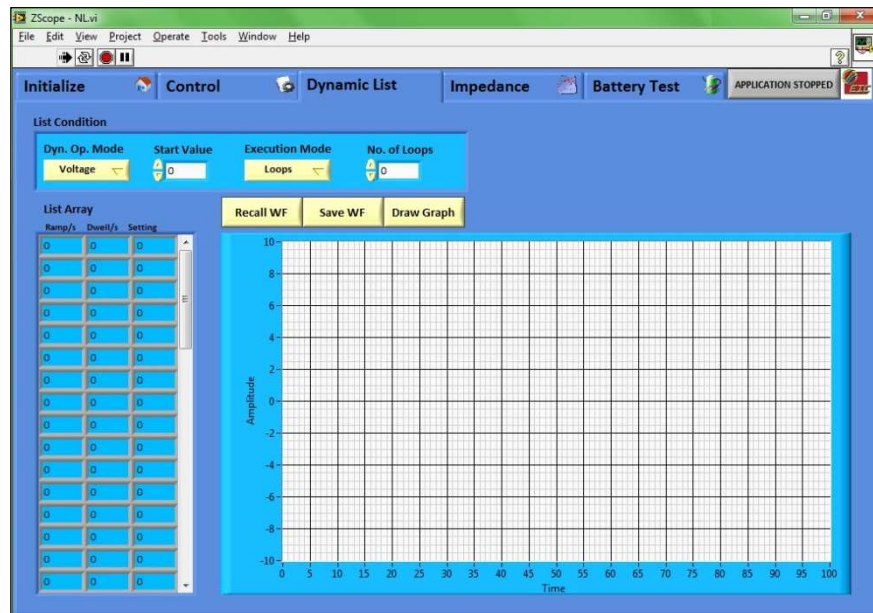


Figura 6.24: Pantalla de Lista Dinámica
Fuente: Propia.

6.4.2.4 Impedance

Para el cálculo de la impedancia se eligen los valores inicial y final de la frecuencia, así como la amplitud de la onda. El barrido de frecuencias se puede hacer logarítmico o manual, además de poder crear una lista de frecuencias predeterminada por el usuario.

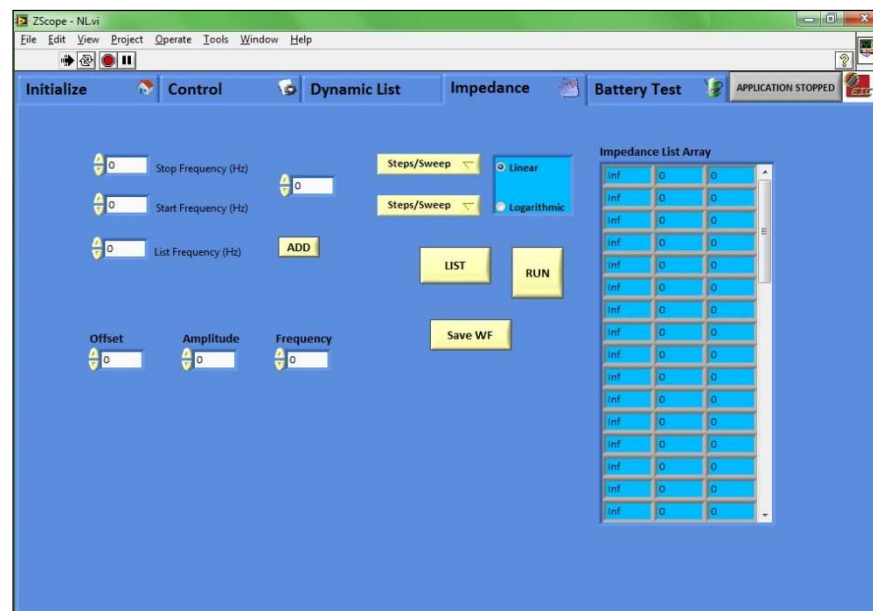


Figura 6.25: Pantalla de Impedancia
Fuente: Propia.

6.4.2.5 Battery Test

En este apartado se realiza una prueba de batería para la mayoría de los dispositivos de almacenamiento de energía de corriente continua. Se pueden generar fases de carga y descarga. Diferentes criterios de desconexión monitorizan el dispositivo bajo prueba y sirven para la detección de carga o descarga completa de la batería.

Las fases de carga y descarga pueden ser utilizadas como pruebas independientes o si el usuario prefiere es posible conectar las dos fases a un bucle y realizar varios ciclos.

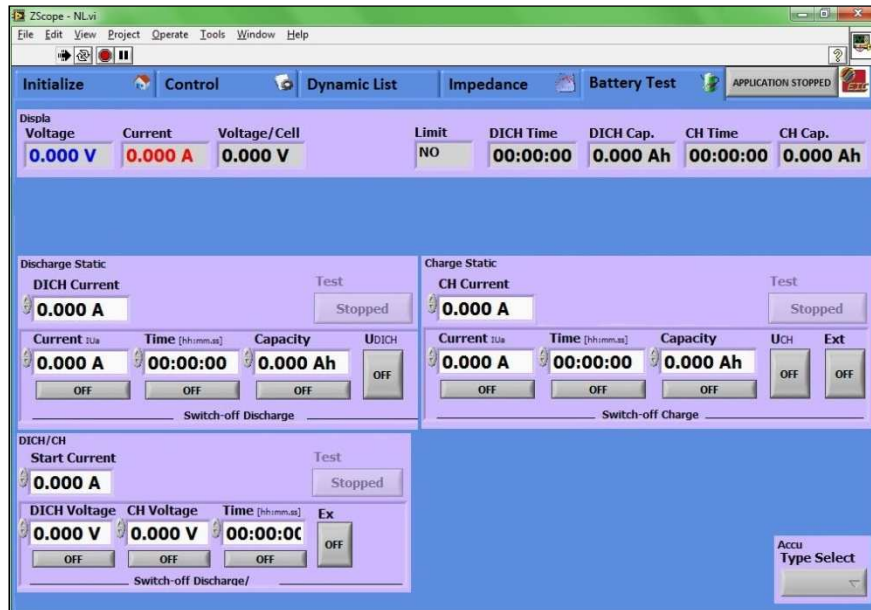


Figura 6.26: Pantalla de Prueba de Batería
Fuente: Propia.

Capítulo 7

Conclusiones

Una vez finalizado el presente proyecto fin de carrera, se pueden sacar, a modo de síntesis, las siguientes conclusiones del mismo:

- Desde el punto de vista de los sistemas de almacenamiento electroquímico es necesario el desarrollo de estas tecnologías, por lo que cada vez se requieren equipos de ensayo con mayor potencia y que puedan hacer frente a las altas corrientes que se dan en los ensayos.
- Este equipo es una alternativa que permite realizar la mayor parte de los ensayos a los sistemas de almacenamiento electroquímico que de forma normal se harían en varios montajes y con más instrumentos. Ya que englobamos todo dentro de un equipo y el control completo se hace desde el software ZScope.
- En cuanto al ensayo de supercondensadores que se ha descrito, podemos sacar como conclusión que el uso complementario de la fuente de alimentación y la carga electrónica, para obtener una onda sinusoidal completa y pudiendo así alcanzar valores de pico el doble de grandes que los que comúnmente se pueden alcanzar.

Capítulo 7: Conclusiones

- Por otro lado, durante la realización del presente proyecto se ha comprobado que LabVIEW es un entorno fácil de uso para el desarrollo de aplicaciones sencillas para ingenieros con poca experiencia en programación. Sin embargo para el desarrollo de grandes aplicaciones como la que nos ha ocupado, en la que es necesario conocimientos de comunicaciones informáticas y un desarrollo gráfico comercial, se recomendaría la realización previa de cursos de aprendizaje, para una mayor optimización del programa y del tiempo de desarrollo.
- Como última conclusión, el ETS es un sistema que permite realizar una gran abanico de ensayos y por lo tanto, grupos de investigación de sistemas de almacenamiento electroquímico estarán interesados en su adquisición debido a que les resultará una herramienta muy útil. Además se ha comprobado con la petición de compra a la finalización del proyecto.

Capítulo 8

Futuras líneas de trabajo

El presente proyecto fin de carrera finaliza con la etapa de diseño y desarrollo de software, por lo que es susceptible de ser retomado en el futuro, ya que el proyecto fue cancelado en noviembre del pasado año.

Y por ello se pueden incorporar algunas posibles mejoras en todo lo que en él se ha desarrollado además de incluir funciones que no se hayan tenido en cuenta hasta ahora.

Por lo tanto, se podría continuar con el montaje del prototipo, para integrar en un “rack” todos los equipos. Además de realizar las pruebas de software y hardware sobre sistemas de almacenamiento de energía.

Capítulo 9

Presupuesto

El presupuesto total de este proyecto asciende a la cantidad de 9731,03 € desglosada de la siguiente forma:

- Beca a un alumno para realizar su Proyecto Fin de Carrera (358,68 €/mes) durante 6 meses: 2152,08 €.
- NI 9223 - Módulo de Entrada Analógica Simultánea de 4 Canales, 1 MS/s, 16 Bits: 1.395,90 €.
- NI 9263 - Módulo de Salida Analógica de Actualización Simultánea de 4 Canales, 100 kS/s, 16 bits, ± 10 V: 343,80 €.
- NI 9211 - Módulo de Entrada de Termopares de 4 canales, 15 S/s, 24 Bits, ± 80 mV: 297€.
- NI cRIO-9073 Controlador Integrado en Tiempo Real de 266 MHz y FPGA de 2M de Compuertas: 1489,50 €.
- NI PS-15 Power Supply, 24 VDC, 5 A, 100-120/200-240 VAC Input: 194,40 €.
- LabVIEW Base Development System, Windows, English, Include 2 Years SSP: 826,43 €.
- NI Developer Suite, English, Include 2 Years SSP: 1.592,77 €.

Capítulo 9: Presupuesto

- LabVIEW Real-Time Deployment Option for NI Developer Suite, Include 2 Years SSP: 796,24 €.
- FPGA Deployment Option for NI Developer Suite, Include 2 Years SSP: 642,91 €.

Referencias

Referencias bibliográficas

- [1] *2005 World Energy Outlook*, International Energy Agency.
- [2] E. I. Administration, *International Energy Outlook*, Informe DOE/EIA-0484, Department of Energy, U.S.A., mayo de 2009.
- [3] Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, *Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020*, Madrid, 2011, Disponible [Internet]: <http://ida.electura.es/materia/energias_renovables/> [diciembre de 2012]
- [4] D. of Enviromental and Heritage, *Energy Storage Technologies: A Review Paper*, Informe técnico, Australian Greenhouse Office, 2005.
- [5] I. Zamora, J. S. Martin, J. Mazon, J. S. Martin, y V. Aperribay, *Emergent Technologies in Electrical Microgeneration*, International Journal of Emerging Electric Power Systems, vol. 3, no. 2, pp. 1-30, 2005.
- [6] A. Lovins, *Twenty Hydrogen Myths*, Rock Mountain Institute, febrero de 2005.
- [7] J. Larminie, y A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, West Sussex, PO19 1UD, England: John Wiley and Sons Ltd., 1 ed., 2000.
- [8] R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, y F. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley and Sons, 1 ed., 2006.
- [9] L. Gauchía, *Nonlinear Dynamic Per-unit Models for Electrochemical Energy Syestems. Application to a Hardware-in-the-loop hybrid Simulation*, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.
- [10] C. Spiegel, *Designing and building fuel cells*. Two Penn Plaza, New York (USA): Mc Graw-Hill, 1 ed., 2007.
- [11] S. Lukic, J. Ciao, R. Bansal, F. Rodriguez, y A. Emadi, *Energy Storage Systems for Automotive Applications*, IEEE Transactions on Industrial Electronics, vol. 55, pp. 2258-2267, junio de 2008

Referencias

- [12] D. Berndt, *Maintenance-free Batteries*, Baffins Lane, Chichester, West Sussex, UK: John Wiley and Sons, 1 ed., 1994.
- [13] M. Wright, *Ultracapacitors*, University of Alaska Fairbanks, página web, [diciembre de 2012].
- [14] A. Burke, *Ultracapacitors: why, how, and where is the technology*, Journal of Power Sources, vol. 91, pp. 37-50, November 2000.
- [15] B. Sayers, *Impedance analysis techniques*, Informe técnico, Solartron Analytical, Farnborough, 2008.
- [16] F. A. Settle, y S. P. Kounaves, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice-Hall; 1 ed. Har/Cdr, 1997.
- [17] B. Eggers, *A Review of Techniques for Electrochemical Analysis*, Princeton Applied Research, 2005.
- [18] W. Huang, T. Henderson, A. M. Bond, y K. B. Oldham, *Curve fitting to resolve overlapping voltammetric peaks: model and examples*, Anal. Chim. Acta, 1995, 304, 1-15.
- [19] *Catalog of NI Products*, National Instruments Corporation. Disponible [Internet]: <<http://www.ni.com/products/esa/>> [diciembre de 2012]
- [20] *LabVIEW Tutorial Manual*, National Instruments Corporation, 1996.
- [21] A. J. Bard, y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley; 2 ed., 2000.
- [22] L. Gauchía, *Modelado y Simulación HIL (hardware-in-the-loop) de un Sistema Pila de Combustible - Batería*, Tesis de Máster, Universidad Carlos III de Madrid, 2008.
- [23] J. L. Vázquez, *Empleo de la Técnica de Espectroscopía de Impedancias Electroquímicas para la Caracterización de Biomateriales. Aplicación a una Aleación Biomédica de Co-Cr-Mo*, Tesis de Máster, Universidad Politécnica de Valencia, 2007.
- [24] J. R. Macdonald, y W. B. Johnson, *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2 ed. New Jersey, 2005.
- [25] F. Mansfeld, H. Shih, C. H. Tsai, *Analysis of EIS data por common corrosion Proceses*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993.
- [26] *Operation Manual Sorensen DCS-E 3kW Series DC Power Supplies*, Ametek Programmable Power. Disponible [Internet]: <<http://www.sorensen.com/products/DCS/downloads/>> [diciembre de 2012]

- [27] *Operation Manual Programmable DC Electronic Load Model 63200 Series*, Chroma Systems Solutions. Disponible [Internet]: <<http://www.chromausa.com/dclloads.php>> [diciembre de 2012]

Bibliografía complementaria

[de Arriba, P. y García, J.P.] *Análisis Global y Sectorial de la evolución del consumo y de la intensidad energética en España. Comparación a nivel europeo*, Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2008.

[Gauchía, L., Castaño, S. y Sanz, J.] *New Approach to Supercapacitor Testing and Dynamic Modeling*, Vehicle Power Propulsion Conference, Lille, 2010.

[Gauchía, L. y Sanz, J.] *Dynamic Modeling of Electrochemical Energy Systems*, Lamber Academic Publishing, Madrid, 2010.

[Gómez, J.M.] *Análisis y simulación de subestaciones de tracción en corriente continua con topología Γ* , Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, 2011.

[Mayandía, A.] *Descripción y Modelado de una Pila de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico*, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, 2009.

[Höcherl & Hackl GmbH] *Control Tools NL Series*, Manual de operación, Konzell, Germany, 2002.

[http://www.kensingtonwellbeing.com.au/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm#_Toc172448513] Accedido en septiembre de 2012.

[<http://www.drhuang.com/science/chemistry/electrochemistry/polar.doc.htm>] Accedido en octubre de 2012